

84-7  
378  
CHEMICAL SERIES



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР  
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკა

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1978 N 2

თბილისი  
ТБИЛИСИ  
TBILISI

3780  
TOM  
VOL.

4



# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 4, № 2  
Том 4, № 2

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1978  
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ 1978

84657

© Известия АН ГССР  
Серия химическая. 1978

### სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არე-  
შიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ი. გვერდსიტელი, ფ. თავაძე,  
ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთა-  
თელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტო-  
რის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора),  
Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), И. М. Гвердцители,  
К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, К. С. Кута-  
теладзе, Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, Ф. Н. Та-  
вадзе, Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе.

### EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Editor),  
Kh. I. Areshidze, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), I. M. Gverdsiteli,  
K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemertelidze, K. S. Kutateladze,  
N. A. Landia, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskhalava, F. N. Tavadze, G. V.  
Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ქურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ  
Журнал выходит раз в 3 месяца

კ. შარვაშიძის ს.ს. ს.ქ. სსრ  
სახელმწიფო რ.საბჭოთა  
გამომცემლობა

შ ი ნ ბ ა რ ს ი

ბრანდანიანი და ანალიზური ძიების

- გოგორიშვილი ბ., ცქიტიშვილი მ., შიქაძე ი., ჟორჯოლიანი ნ.  
კობალტის (II), ნიკოლის (II) და სპილენძის (II) როდანიდული კომპლექ- 109  
სები ზოგიერთ სულფანილამიდთან
- ხინთიბიძე ლ., სუპატაშვილი გ. ვერცხლისწყლის ექსტრაქციულ-ფორ- 114  
მეტრული განსაზღვრა ბის-(3-ნიტრო-4-დიმეთილამინოფენილ)-ანტიბიოტი  
კარბინოლით
- გოგინაიშვილი ბ., ჯინჭარაძე გ., სეფერთელაძე მ. მიკროელემენ- 119  
ტების განსაზღვრა ზოგიერთ მინერალურ წყლებში ქრომატოგრაფიული კონ-  
ცენტრირების მეთოდის გამოყენებით

ორბანული ძიების

- მელიქაძე ბ., ლეკვეიშვილი ე., თევდორაშვილი მ., ბარაბა- 124  
ძე შ. ფენატრეული ნახშირწყალბადების მალეინის ანჰიდრიდთან ფოტოკონ-  
დენსაციის რეაქცია, როგორც ნავთობიდან ფენატრენის რიგის ნახშირწყალბადე-  
ბიდან გამოყოფის და შესწავლის ხერხი
- პაპაია გ., აბნეროვა ს., სერგეევი ვ., შიტიკოვი ვ., ცისკარი- 133  
შვილი პ. ნორბორანის ტიპის ბისფენოლების მეთილფარმაცეულების  
გამყარების პროცესის ზოგიერთი კინეტიკური კანონზომიერების გამოკვლევა  
იზოთერმული თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზის მეთოდით
- ქანტურიშვილი ლ., ნადირაძე ა., გველესიანი გ., ლანთანის ოქსი- 138  
ვოლფრამატების თერმოდინამიკური თვისებების გამოკვლევა

ფიზიკური ძიების

- პაეღიაშვილი ვ., შალკიანი ლ., ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვი- 145  
ლი თ. წყლის ადსორბცია კლინობტილოლითი გამხსნელებიდან და ზეთებიდან
- ჩუბინიძე თ., არსენიშვილი ა., სუროვი ი., ოკლევი ა. კაბად-მან- 152  
განუმ-კალციუმ-ბარიუმ-ალუმინ-ტიტანის (ამბაბტ) შენადნობის მიღების თერმო-  
დინამიკური ანალიზი

ბაქნოლოგია

- გიორგაძე ნ., ფარცახაშვილი გ., კამინსკი ვ. პარალელურად შეერთ- 159  
ბული სადისტილატი სვეტების მუშაობა
- შვანგირაძე ა., კურცხალია ც., აბულაძე ჩ., კაკაუჩიძე რ. გამ- 163  
დინარე წყლების გაწმენდა ელექტროდიალიზის მეთოდით იონგაცლითი მემბრა-  
ნების გამოყენებით
- ავალიანი ა., წიკლაური ო., ცინცაძე ო., გასვიანი ნ. ფოლადის 171  
სხმულების ელექტროქიმიური გაწმენდა შინაწვისა და ზედასაგან ტუტეთა  
ლღობილში

მოკლე წერილები

- ბერიოზკინი ვ., ანდრონიკაშვილი თ., გეორგიევი ო., პოპო- 175  
ვა თ., ლულოვი ბ. კირჯალის (ბულგარეთის სახალხო რესპუბლიკა) საბადოს  
კლინობტილოლითმომცველი ტუფის გამოყოფი თვისებების შესწავლა
- სიღამაიანი შ., ციციშვილი გ., ხელაძე თ., შარაბიძე ლ. მომ- 178  
ხადების პირობების გავლენა ფეხაბიტის, L და ერიონიტის ტიპის კობალტმემ-  
ცველი ცელოლოების კატალიზურ თვისებებზე
- კორშაკი ვ. რუსანოვი ა., ფიდლერი ს., კერესელიძე მ., ჯაშია- 182  
შვილი თ., ქაყარაძე რ. პოლიტრიზოლოზინაზოლოზების სინთეზი ბისა-  
მიდრაზონებისა და ბისბენოკსაზინონების ურთიერთქმედებით
- სუპატაშვილი გ., კიკაბიძე თ. ვერცხლის მიკროაოდენობის ტურბიდ- 185  
მეტრული განსაზღვრა
- ფხეიძე თ., კერესელიძე გ. AGAVE AMERICANA-ს ზოგიერთი ნაირსახეობის 189  
სტეროიდული საბოგენინები

კრონიკა





# СОДЕРЖАНИЕ

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гогоришвили П. В., Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И., Жоржолани Н. Б. Роданидные комплексы кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с некоторыми сульфаниламидами	103
Хишгибидзе Л. С., Супаташвили Г. Д. Экстракционно-фотометрическое определение ртути (II) бис-(3-нитро-4-диметиламинофенил)-антипирин-карбиолом	111
Гогичайшвили Б. А., Джинчарадзе Г. Г., Сепертеладзе М. Д. Определение содержания микроэлементов в некоторых минеральных водах Грузии с применением хроматографического концентрирования	116

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Меликадзе Л. Д., Леквейшвили Э. Г., Тевдорашвили М. Н., Барабадзе Ш. Ш. Реакция фотоконденсации фенантроновых углеводов с малеиновым ангидридом, как способ выделения и изучения нефтяных углеводов фенантронового ряда	121
Папава Г. Ш., Абнерова С. В., Сергеев В. А., Шитиков В. К., Цискаришвили П. Д. Исследование некоторых кинетических закономерностей процесса отверждения метилпропильных бисфенолов норборнанового типа методом изотермического термогравиметрического анализа	127
Чантуришвили Л. Д., Надирадзе А. А., Гвелесиани Г. Г. Исследование термодинамических свойств оксидвольфрамов лантана	135

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Павлиашвили В. М., Малкин Л. Ш., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Адсорбция клиноптилолитом воды из растворятелей и масел	141
Чубинидзе Т. А., Арсенишвили А. Ю., Суровой Ю. Н., Оклей А. Л. Термодинамический анализ получения сплава кремний-марганец-кальций-барий-алюминий-титан (КМКБaAT)	147

## ТЕХНОЛОГИЯ

Гиоргадзе Н. А., Парцахашвили Г. Л., Каминский В. А. Исследование работы параллельно соединенных дистилляционных колонн	155
Швангирадзе А. В., Курцхалия Ц. С., Абуладзе Ч. З., Какауридзе Р. Г. Очистка сточных вод производства сульфата и нитрата аммония методом электролиза с ионообменными мембранами	160
Авалиани А. Ш., Циклаури О. Г., Цинцадзе О. Т., Гасвиани Н. А. Электрическая очистка стальных отливок от пригара и керамики в расплаве щелочей	165

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Безозкин В. Г., Андроникашвили Т. Г., Георгиев О. С., Попова Т. П., Лулов Б. Исследование разделительных свойств клиноптилолитсодержащих туфов месторождения Кырджали (НРБ)	173
Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В., Хеладзе Т. А., Шаргибидзе Л. М. Влияние условий приготовления на каталитические свойства кобальтсодержащих цеолитов типа фожазита, I и эрионита	176
Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х., Кереселидзе М. К., Джашиашвили Т. К., Кацарава Р. Д. Синтез политриазолохинозолинов взаимодействием бисамидразонов с бисбензоксазиронами	180
Супаташвили Г. Д., Кикабидзе Т. А. Турбидиметрическое определение микроколичеств серебра	183
Пхендзе Т. А., Кереселидзе Дж. А. Стероидные сапонины некоторых разновидностей агавы американской	187

## ХРОНИКА



## CONTENTS

### INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Qogorishvili P. V., Tskitishvili M. G., Mikadze I. I., Zhorzhiani N. B. Rhodanide complexes of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) with some sulphanilamides . . . . .	110
Khintibidze L. S., Supatashvili G. D. Extraction-photometric determination of mercury (II) by bis-(3-nitro-4-dimethylaminophenyl)-antipyrilcarbinol . . . . .	115
Gogichaishvili B. A., Jincharadze G. G., Seperteladze M. D. Determination of trace element contents in some mineral waters of Georgia with the use of chromatographic concentrating . . . . .	120

### ORGANIC CHEMISTRY

Melikadze L. D., Lekveishvili E. G., Tevdorashvili M. N., Barabadze Sh. Sh. Reaction of photocondensation of phenanthrene hydrocarbons with maleic anhydride as a method of isolation and study of oil hydrocarbons of the phenanthrene series . . . . .	125
Papava G. Sh., Abnerova S. V., Sergeev V. A., Shitikov V. K., Tsiskarishvili P. D. Studies of some kinetic regularities of the process of solidification of methyl derivative bisphenols of norbornan type by the method of isothermal thermogravimetric analysis . . . . .	134
Chanturishvili L. D., Nadiradze A. A., Gvelesiani G. G. Studies of thermodynamical properties of lanthanum oxytungstates . . . . .	139

### PHYSICAL CHEMISTRY

Pavliashvili V. M., Malkin L. Sh., Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G. Adsorption of water by clinoptilolite from solvents and oils . . . . .	146
Chubinidze T. A., Arsenishvili A. Yu., Surovoi Yu. N., Oklei A. L. Thermodynamical analysis of production of an alloy silicon-manganese-calcium-barium-aluminium-titanium (SMCBaAT) . . . . .	153

### TECHNOLOGY

Giorgadze N. A., Partsakhashvili G. L., Kaminski V. A. Studies of operation of connected in parallel distillation columns . . . . .	159
Shvangiradze A. V., Kurtskhalia Ts. S., Abuladze Ch. Z., Kakauridze R. G. Sewage treatment at production of ammonium sulphate and nitrate using the method of electrodialysis with ionexchange membranes . . . . .	164
Avaliani A. Sh., Tsiklauri O. G., Tsintsadze O. T., Gasviani N. A. Electrochemical purification of steel casts from burnings and scale in fused alkalies . . . . .	171

### SHORT COMMUNICATIONS

Berezkin V. G., Andronikashvili T. G., Georgiev O. S., Popova T. P., Lulov B. Studies of separating properties of tuffs containing clinoptilolite from the deposit Kirdzhali . . . . .	175
Sidamonidze Sh. I., Tsitsishvili G. V., Kheladze T. A., Sharabidze L. M. Effect of preparation conditions on catalytic properties of the faujasite, L and erionite type zeolites containing cobalt . . . . .	179
Korshak V. V., Rusanov A. L., Fidler S. Kh., Kereselidze M. K., Jashvashvili T. K., Katsarava R. D. Synthesis of polytriazolohinazolines by interaction of bisamidrazones with bisbenzoxasines . . . . .	182
Supatashvili G. D., Kikabidze T. A. Turbidimetric determination of trace amounts of silver . . . . .	186
Pkheidze T. A., Kereselidze J. A. Steroid saponins of some varieties of agave . . . . .	189

### CHRONICLE

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49:546.7:547.551.525.211.1

П. В. ГОГОРИШВИЛИ, М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, И. И. МИКАДЗЕ,  
Н. Б. ЖОРЖОЛИАНИ

### РОДАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II) И МЕДИ (II) С НЕКОТОРЫМИ СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ

Известно [1], что со многими элементами трудно выделить простые или двойные роданиды типа  $M^x(NCS)_n$  или  $M^I[M^x(NCS)_p]$ , где  $M^I$  — щелочной металл, а  $M^x$  — комплексообразователь. В то же время, если к смеси раствора роданида металла с роданистоводородной кислотой добавить пиридин, хинолин или другое гетероциклическое основание, легко выделяются соединения, которые рассматриваются как соли с катионами органических оснований типа  $Am_x[M(NCS)_y]$ , где  $Am_x$  — катион пиридиния, хинолиния и др. Для них характерна хорошая растворимость в органических растворителях, незначительная — в воде, интенсивная окраска и другие свойства.

Ранее [2] были изучены комплексные соединения некоторых сульфаниламидов, содержащие  $[MCl_4]^{2-}$ -ионы. Мы задались целью синтезировать комплексные соединения с теми же сульфаниламидами, содержащие  $[M(NCS)_4]^{2-}$  и  $[M(NCS)_2Cl_2]^{2-}$ -ионы, что дало бы возможность более подробно осветить комплексообразующую способность лигандов, установить характер связи металл-лиганд.

Тетрароданидные комплексы получали реакцией обмена — при смешивании ацетоновых растворов 0,55—0,85 г  $(AH_2)_2[MCl_4]$  (где  $M$  —  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ;  $AH$  — стрептоцид (TH), альбucid (BH), норсульфазол (LI), сульфадимезин (SH) и сульфадиметоксин (FH)) и 0,32 г роданида натрия (мол. соотношение 1:4). Выделившийся NaCl отфильтровывали, и раствор выпаривали на водяной бане. Осадок (для Co-синего, для Ni-желтовато-зеленого, для Cu-коричневого цвета) промывали декантацией бензолом.

Результаты химического анализа приводятся в таблице 1.

Синтезированные соединения типа  $(AH_2)_2[M(NCS)_4]$  ( $AH_2$ -катион сульфаниламида) разлагаются водой, растворяются в метаноле, этаноле. Их молекулярная электропроводность и pH определены в метаноле при  $v=1000$  л и  $t=25^\circ C$ . Значения электропроводностей находятся в пределах 66—135  $ом^{-1}\cdot см^2$ , величина pH лежит в пределах 1,3—2,1.

Известно, что диссоциация анионов  $[M(NCS)_4]^{2-}$  происходит ступенчато и уменьшается в неводных растворителях. Это подтверждается



Результаты элементного анализа роданидных комплексов с сульфаниламидами

Соединения	Найдено, %						Вычислено, %					
	M	S	C	H	N	Cl	M	S	C	H	N	Cl
$(\text{TH})_2 [\text{Cu}(\text{NCS})_2]$	9,91	30,04	29,34	2,51	17,39	—	9,89	29,95	29,92	2,82	17,44	—
$(\text{TH})_2 [\text{Co}(\text{NCS})_2]$	8,89	30,15	29,12	2,63	17,37	—	9,05	29,71	29,68	2,80	17,30	—
$(\text{TH})_2 [\text{Ni}(\text{NCS})_2]$	9,32	29,46	29,52	2,66	17,48	—	9,06	29,72	29,69	2,80	17,31	—
$(\text{BH})_2 [\text{Cu}(\text{NCS})_2]$	8,63	26,21	30,01	2,99	14,96	—	8,75	26,48	29,76	3,05	15,42	—
$(\text{BH})_2 [\text{Co}(\text{NCS})_2]$	8,21	26,05	29,78	3,16	15,09	—	8,01	26,30	29,55	3,03	15,31	—
$(\text{BH})_2 [\text{Ni}(\text{NCS})_2]$	7,90	26,41	29,64	3,08	15,82	—	8,02	26,31	29,56	3,03	15,32	—
$(\text{SH})_2 [\text{Cu}(\text{NCS})_2]$	7,99	22,87	39,98	3,18	20,36	—	7,44	22,51	39,36	3,53	19,66	—
$(\text{SH})_2 [\text{Co}(\text{NCS})_2]$	7,41	22,62	40,20	3,48	19,67	—	6,93	22,63	39,56	3,55	19,77	—
$(\text{SH})_2 [\text{Ni}(\text{NCS})_2]$	7,22	22,70	40,26	3,11	19,82	—	6,90	22,64	39,57	3,55	19,78	—
$(\text{LH})_2 [\text{Cu}(\text{NCS})_2]$	8,47	32,07	32,45	2,77	18,19	—	7,86	31,73	32,68	2,49	17,32	—
$(\text{LH})_2 [\text{Co}(\text{NCS})_2]$	7,22	32,32	32,31	2,72	17,69	—	7,30	31,91	32,87	2,52	17,42	—
$(\text{LH})_2 [\text{Ni}(\text{NCS})_2]$	7,37	32,27	32,75	2,53	17,10	—	7,31	31,93	32,89	2,51	17,44	—
$(\text{FH})_2 [\text{Cu}(\text{NCS})_2]$	7,05	21,46	36,14	3,12	18,63	—	6,92	20,94	36,61	3,29	18,30	—
$(\text{FH})_2 [\text{Co}(\text{NCS})_2]$	6,57	21,33	37,22	3,47	18,24	—	6,45	21,06	36,80	3,31	18,39	—
$(\text{FH})_2 [\text{Ni}(\text{NCS})_2]$	6,38	21,38	37,17	3,37	18,79	—	6,45	21,06	36,81	3,31	18,40	—
$(\text{SH})_2 [\text{CuCl}_2(\text{NCS})_2]$	8,23	15,25	38,85	3,96	17,20	9,18	7,84	15,83	38,56	3,73	17,29	8,75
$(\text{SH})_2 [\text{CoCl}_2(\text{NCS})_2]$	7,85	15,39	38,54	3,84	17,76	8,88	7,29	15,92	38,78	3,75	17,30	8,80
$(\text{SH})_2 [\text{NiCl}_2(\text{NCS})_2]$	7,17	15,67	38,59	3,99	16,94	8,90	7,29	15,93	38,79	3,75	17,40	8,80
$(\text{LH})_2 [\text{CuCl}_2(\text{NCS})_2]$	8,95	25,56	31,23	2,25	14,58	9,74	8,31	25,18	31,45	2,56	14,67	9,28
$(\text{LH})_2 [\text{CoCl}_2(\text{NCS})_2]$	8,05	24,87	31,55	2,75	14,99	9,69	7,73	25,34	31,64	2,65	14,75	9,34
$(\text{LH})_2 [\text{NiCl}_2(\text{NCS})_2]$	7,41	26,11	31,63	2,82	14,43	9,80	7,73	25,35	31,65	2,65	14,76	9,34



электропроводностью вышеотмеченных ацидосоединений, которые можно рассматривать как трехионные электролиты [2]. Полученные соединения на воздухе устойчивы. При нагревании в пределах 90—130°C плавятся, а при 200—240°C разлагаются. Была изучена термическая устойчивость тетрароданидов никеля с альбуцидом и сульфадиметоксиним на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей.

Термогравиграмма  $(\text{FH}_2)_2[\text{Ni}(\text{NCS})_4]$  (рис. 1, табл. 2) показывает, что соединение при 100 и 210°C соответственно теряет по одной молекуле  $\text{HNCS}$  (эндоэффекты); при 440°C теряет одну молекулу сульфадиметоксина, а в интервале 460—568°C с окислением отщепляется другая молекула лиганда (экзоэффекты с образованием  $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ ).

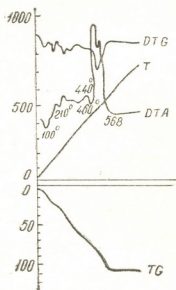


Рис. 1. Дериватограмма  $(\text{FH}_2)_2[\text{Ni}(\text{NCS})_4]$

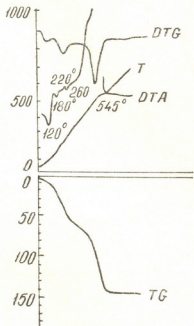


Рис. 2. Дериватограмма  $(\text{BH}_2)_2[\text{Ni}(\text{NCS})_4]$

$(\text{BH}_2)_2[\text{Ni}(\text{NCS})_4]$  (рис. 2, табл. 2) при 120, 180, 220 и 260°C постепенно теряет 0,5; 1,0; 1,5 и 2 молекулы  $\text{HNCS}$ . В интервале 260—545°C окисляется органическая часть с образованием  $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ .

В литературе имеются данные, что хлор-ионы и вода хорошо совмещаются во внутренней сфере комплекса с любым лигандом [3]. В связи с этим, для получения разнолигандных тетрацидо-комплексов мы попытались заменить  $\text{Cl}^-$  в  $[\text{MCl}_4]^{2-}$  частично на  $\text{NCS}^-$ -ионы. Изучалось взаимодействие ацетоновых растворов  $(\text{AH}_2)_2[\text{MCl}_4]$ . ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ;  $\text{AH} = \text{SH}, \text{LH}$ ) и  $\text{NaNCS}$  при молекулярном соотношении 1:2. Метод синтеза аналогичен методу синтеза  $(\text{AH}_2)_2[\text{M}(\text{NCS})_4]$ . Результаты химического анализа приведены в таблице 1.

Соединения типа  $(\text{AH}_2)_2[\text{MCl}_2(\text{NCS})_2]$  разлагаются в воде, растворяются в метаноле, этаноле, ацетоне. Значения их электропроводностей, определенные в метаноле при  $v = 1000$  л и  $t = 25^\circ\text{C}$ , находятся в



Результаты термического разложения роданидных комплексов никеля и меди с сульфаниламидами и убыль массы

Соединения	Температура t, °C	Убыль массы, %		Потери в весе и виде	Валовой состав
		Найдено	Вычислено		
$(\text{FH}_2)_2[\text{Ni}(\text{NCS})_4]$	100	4,96	6,34	HNCS	$(\text{FH}_2)_2[\text{Ni}(\text{FH})(\text{NCS})_3]$
	210	12,64	12,08	2HNCS	$\text{Ni}(\text{FH})_2(\text{NCS})_2$
	440	47,10	46,90	2HNCS+FH	$\text{Ni}(\text{FH})(\text{NCS})_2$
	460—568	81,40	80,86	2HNCS+2FH	$\text{Ni}(\text{NCS})_2$
$(\text{BH}_2)_2[\text{Ni}(\text{NCS})_4]$	120	3,86	4,04	0.5HNCS	$(\text{BH}_2)_2[\text{Ni}(\text{BH})(\text{NCS})_3] \cdot 0.5\text{HNCS}$
	180	8,33	8,08	HNCS	$(\text{BH}_2)_2[\text{Ni}(\text{BH})(\text{NCS})_3]$
	220	13,10	12,12	1.5HNCS	$\text{Ni}(\text{BH})_2(\text{NCS})_2 \cdot 0.5\text{HNCS}$
	200	16,00	16,16	2HNCS	$\text{Ni}(\text{BH})_2(\text{NCS})_2$
	200—545	76,31	76,09	2HNCS+2BH	$\text{Ni}(\text{NCS})_2$
$(\text{SH}_2)_2[\text{NiCl}_2(\text{NCS})_2]$	110	5,04	4,53	HCl	$(\text{SH}_2)_2[\text{Ni}(\text{SH})\text{Cl}(\text{NCS})_2]$
	200	11,50	10,06	2HCl	$\text{Ni}(\text{SH})_2(\text{NCS})_2$
	440	41,60	43,70	2HCl+SH	$\text{Ni}(\text{SH})(\text{NCS})_2$
	540	64,60	78,40	2HCl+2SH	$\text{Ni}(\text{NCS})_2$
$(\text{LH}_2)_2[\text{CuCl}_2(\text{NCS})_2]$	105	2,76	2,39	0.5HCl	$(\text{LH}_2)_2[\text{Cu}(\text{LH})\text{Cl}(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{HCl}$
	240	9,82	9,56	2HCl	$\text{Cu}(\text{LH})_2(\text{NCS})_2$
	560	76,09	76,46	2HCl+2LH	$\text{Cu}(\text{NCS})_2$
	635	88,96	89,58	—	$\text{CuO}$





пределах 155—263  $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$  ( $\text{pH}=1,1-1,15$ ). Они должны соответствовать трехионным электролитам, однако повышенное значение электропроводности, вероятно, вызвано диссоциацией тетрацидо-ионов. Указанные комплексы на воздухе устойчивы. При нагревании в пределах 70—115°C плавятся, а при 210—240°C — разлагаются. Изучена термическая устойчивость некоторых соединений.

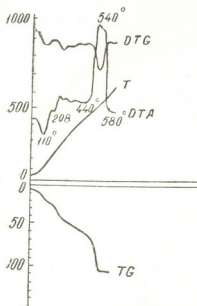


Рис. 3. Дериватограмма  $(\text{SH}_2)_2[\text{NiCl}_2(\text{NCS})_2]$

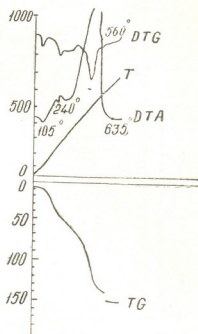


Рис. 4. Дериватограмма  $(\text{LH}_2)_2[\text{CuCl}_2(\text{NCS})_2]$

Термогравиметрическая (ТГ) кривая  $(\text{SH}_2)_2[\text{NiCl}_2(\text{NCS})_2]$  (рис. 3, табл. 2) показывает, что комплекс при 110 и 200°C соответственно теряет одну и две молекулы  $\text{HCl}$ , а при 440°C одну молекулу лиганда. Отщепление другой молекулы лиганда выражено резким экзоэффектом при 580°C.

Таблица 3

Последовательные константы устойчивости роданидных комплексов кобальта и никеля с сульфаниламидами

Лиганды	$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$		$[\text{CoCl}_2(\text{NCS})_2]^{2-}$		$[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$		$[\text{NiCl}_2(\text{NCS})_2]^{2-}$	
	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_1$	$\lg K_2$
Стрептоцид (ТН)	8,13	11,93	6,92	13,26	8,00	11,94	8,01	12,00
Сульфадимезин (SH)	5,09	8,89	4,91	9,33	5,01	8,90	4,88	8,69
Сульфадиметоксин (FH)	4,91	8,77	4,71	8,88	5,15	8,75	5,02	8,85
Норсульфазол (LH)	4,78	8,68	4,89	8,06	4,72	8,56	4,81	8,64
Альбуцид (BH)	3,18	5,91	3,06	6,99	3,19	6,09	3,05	6,94



При изучении термостойкости  $(LH_2)_2[CuCl_2(NCS)_2]$  видно, что оно аналогично ведет себя с никелевым разнолигандным ацидокомплексом (рис. 4, табл. 2). При эндоэффектах (105 и 240°C) отщепляются соответственно 0,5 и 2 молекулы HCl. При 560°C окисляется вся органическая часть с образованием  $Cu(NCS)_2$ . Последний быстро разлагается при 560°C, что выражается малым экзоэффектом и значительным уменьшением массы на кривой потери веса. Конечным продуктом при 635°C является окись меди.

Из приведенных данных видно, что в смешанных родано-хлоридных тетрацидо-комплексах ионы хлора слабее связаны с комплексообразователем, чем роданид-ионы.

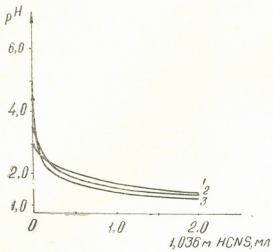


Рис. 5. Кривые титрования смеси 0,04 М  $Co(NCS)_2$  и 0,08 М сульфаниламида, TH [1], LH [2] или BH [3] раствором 1,036 М HNCS

Равновесие роданидных комплексов достаточно полно изучено в растворах [1, 4]. Установлено большее сродство  $Co^{2+}$  по отношению к  $NCS^-$  в сравнении с  $Ni^{2+}$  и изучена ступенчатость образования  $[Co(NCS)_4]^{2-}$ . Установлено также тетраэдрическое строение тетрароданидов. Что касается равновесия в растворах роданидных комплексов переходных металлов с сульфаниламидными комплексами, то она мало изучено.

Потенциометрическим методом определена константа диссоциации сульфадиметоксина —  $pK_a = 7,23$ . Константы диссоциации остальных сульфаниламидов взяты из литературы [5].

Устойчивости  $(AH_2)_2[M(NCS)_4]$  и  $(AH_2)_2[MCl_2(NCS)_2]$  ( $M-Co, Ni$ ;  $AH-TH, BH, SH, LH, FH$ ) изучены методом Бьеррума с применением потенциометрического титрования (2) 25 мл смеси водно-ацетонового раствора (1:1 по объему) 0,04 М  $MX_2$  ( $M-Co, Ni$ ;  $X-Cl^-, NCS^-$ ) и 0,08 М сульфаниламида 1,036 М раствором HNCS при температуре 25°C. Кривая титрования смеси  $Co(NCS)_2$  и AH раствором HNCS приведена на рис. 5. Аналогичный вид имеют кривые титрования смеси  $CoCl_2$  и AH раствором HNCS. Значения логарифмов последовательных констант устойчивости тетрародано-комплексов Co и Ni приведены в таблице 3. Эти значения умень-

შაიანა в ряду  $\text{TH} > \text{SH} > \text{FH} > \text{LH} > \text{BH}$ , что указывает на образование стрептоцидом более устойчивых соединений.

Данные потенциометрического титрования дают возможность предположить образование в системе двух ионов:  $[\text{M}(\text{AH})(\text{NCS})_3]^-$  и  $[\text{M}(\text{NCS})_4]^{2-}$ , а также  $[\text{M}(\text{AH})\text{Cl}_2(\text{NCS})]^-$  и  $[\text{MCl}_2(\text{NCS})_2]^{2-}$ .

Механизм образования этих ионов можно объяснить присоединением протона к группе  $\text{NH}_2$  нейтральной молекулы сульфаниламида с преобразованием последнего в катион. Таким образом, одна и две молекулы  $\text{HNCS}$  присоединяются в молекуле  $\text{M}(\text{AH})_2(\text{NCS})_2$  при  $\text{pH}$  1,95—2,2 и 1,45—1,7, превращая одну и вторую молекулу лиганда в катион с образованием соединений  $(\text{AH}_2)[\text{M}(\text{AH})(\text{NCS})_3]$  и  $(\text{AH}_2)_2[\text{M}(\text{NCS})_4]$  в растворе. Аналогично при  $\text{pH}$  1,98—2,3 и 1,5—1,8 молекулы  $\text{HNCS}$  присоединяются к молекуле  $\text{M}(\text{AH})_2\text{Cl}_2$  с образованием соединений  $(\text{AH}_2)[\text{M}(\text{AH})\text{Cl}_2\text{NCS}]$  и  $(\text{AH}_2)_2[\text{MCl}_2(\text{NCS})_2]$ . Так как в обоих случаях происходит присоединение молекул  $\text{HNCS}$ , значения  $\lg k_1$  и  $\lg k_2$  образованных соединений очень близки друг к другу (табл. 3).

Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили  
АН ГССР

Поступило 22.VII.1976

3. გოგორიშვილი, ვ. ცვიტიშვილი, ი. შივაძე, ნ. შოგოლიანი

კობალტის (II), ნიკელის (II) და სპილენძის (II) როდანიდული კომპლექსების  
ჯოგირით სულფანილამიდთან

რეზიუმე

გაცვლითი რეაქციით  $(\text{AH}_2)_2[\text{MCl}_4]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ;  $\text{AH} =$  სტრეპტოციდი, ალბუციდი, ნორსულფაზოლი, სულფადიმეზინი, სულფადიმეტოქსინი) და ნატრიუმის როდანიდის აცეტონ-წყალხსნარების ნარევიდან 1:2 და 1:4 მოლეკულური შეფარდების დროს მიღებულია მეტალთა შერეული და ტეტრაოდანიდული კოორდინაციული ნაერთები სულფანილამიდებთან საერთო ფორმულებით  $(\text{AH}_2)_2 \cdot [\text{MCl}_2(\text{NCS})_2]$  და  $(\text{AH}_2)_2[\text{M}(\text{NCS})_4]$  ( $\text{AH}_2 =$  სულფანილამიდის კათიონი).

შესწავლილია სინთეზირებული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. ნაჩვენებია, რომ ისინი იშლებიან წყალში, იხსნებიან მეთანოლსა, ეთანოლსა და აცეტონში. მეთანოლში ელექტროგამტარობის მნიშვნელობის მიხედვით ეს ნაერთები სამიონიან ელექტროლიტებს წარმოადგენენ. ტეტრაოდანიდები 100—260°-ის ფარგლებში გაცხელებისას იცილებენ  $\text{HNCS}$ -ის ოთხ მოლეკულას, ხოლო შერეული ტიპის ნაერთების შემთხვევაში ადგილი აქვს  $\text{HCl}$ -ის მოლეკულების მოწყვეტას (110—240°C), ორივე შემთხვევაში ორგანული ნაერთების დაჟანგვა იწყება 300°-ის ზევით მეტალთა როდანიდების წარმოქმნით. ამით მტკიცდება, რომ ქლორიონები კომპლექსწარმოქმნელთან უფრო სუსტად არიან დაკავშირებული, ვიდრე როდანიდის იონები.

პოტენციომეტრული გატიტრის მეთოდით განსაზღვრულია სულფანილამიდებთან კობალტის და ნიკელის როდანიდული კომპლექსების მიმდევრობითი მდგრადობის მუდმივები აცეტონ-წყალხსნარებში. გამოთქმულია ვარაუდი, რომ  $\text{M}(\text{NCS})_2 - \text{AH} - \text{HNCS}$  სისტემისათვის წარმოიქმნება 2 იონი-



$[M(AH)(NCS)_3]^-$  და  $[M(NCS)_4]^{2-}$ , ასევე  $M(NCS)_2-AH-HCl$  სისტემისთვის  $[M(AH)Cl_2(NCS)_2]^-$  და  $[MCl_2(NCS)_2]^{2-}$  და შესწავლილია ამ პროცესების მექანიზმი.

დადგენილია, რომ კომპლექსწარმოებელი სულფანილამიდის ორ მოლეკულაზე მეტს არ იერთებს.

P. V. GOGORISHVILI, M. G. TSKITISHVILI, I. I. MIKADZE, N. B. ZHORZHOLIANI  
 RHODANIDE COMPLEXES OF COBALT (II) NICKEL (II) AND COPPER (II) WITH SOME SULPHANILAMIDES

Summary

Mixed and tetra-rhodanide coordination compounds of metals with sulphanyl amides, with the common formulae:  $(AH_2)_2[MCl_2(NCS)_2]$  and  $(AH_2)_2 \cdot [M(NCS)_4]$  ( $AH_2$  is a cation of a sulphoanilamide), were obtained by metathetical reaction from the mixture of acetone solutions  $(AH_2)_2[MCl_2]$  ( $M-Co, Ni, Cu; AH-streptocide, albucide, norsulphazole, sulphadiazine$  and sulphadimethoxene) and sodium rhodanide at the molecular ratios 1:2 and 1:4.

Physico-chemical properties of the synthesized compounds have been studied. They decompose in water, are dissolvable in methanol, acetone, ethanol.

They are three-ion electrolytes, by the results of electric conductivity measurements in methanol. At heating within 100 to 260°C tetra-rhodanides remove two molecules of HNCs and in the case of mixed compounds at first molecules of HCl are removed at 110 to 240°C. In the both cases oxidation of the organic part starts above 300°C and the final product is metal rhodanide. It has been proved that ions of chlorine are weaker linked with complexing agent than those of rhodanide.

The method of potentiometric titration was used to determine the successive constants of stability of rhodanide complexes of cobalt and nickel with sulphanyl amides in aqueous-acetone solution. Two ions are supposed to be formed in the system:  $[M(AH)(NCS)_3]^-$  and  $[M(NCS)_4]^{2-}$  (for the system  $M(NCS)_2-AH-HNCS$ ) and also  $[M(AH)Cl_2(NCS)_2]^-$  and  $[MCl_2(NCS)_2]^{2-}$  (for the system  $M(NCS)_2-AH-HCl$ ) and the mechanism of these processes is proposed.

It is established that not more than two molecules of sulphanyl amide are attached to the complex agent.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бабко А. К. Успехи химии, 25, 7, 872 (1956).
2. Гогоришвили П. В., Цкитишвили М. Г. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов, 2, 17, 152, 190, (1974); Тезисы докладов III Всесоюз. совещания по химии коорд. соед. кобальта, никеля и марганца, Тбилиси, 57 (1974).
3. Яцимирский К. Б., ЖНХ, 16, 3, 585, (1971).
4. Яцимирский К. Б., Кораблева В. Д. ЖНХ, 4, 2, 338 (1958).
5. Куртеева А. Н., Руженцева А. К. ЖАХ, 2, 5, 285 (1947).



УДК 543.43+543.849

Л. С. ХИНТИБИДЗЕ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
 РТУТИ (II) БИС-(3-НИТРО-4-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)-  
 АНТИПИРИЛ КАРБИНОЛОМ**

Синтезированный В. П. Живолисцевым [1] бис-(3-нитро-4-диметиламинофенил)-антипирилкарбинол («нитрохромпиразол») был применен для фотометрического определения сурьмы [2] и бора [3], а в качестве индикатора — при титровании алифатических аминов [4].

Нами изучена возможность применения нитрохромпиразола для экстракционно-фотометрического определения микроколичеств ртути (II). Ранее с той же целью были применены другие антипириновые красители: 4-диметиламинофенил-4'-метилбензил-аминофенил-антипирилкарбинол и бис-(4-метилбензил-аминофенил)-антипирилкарбинол [5].

Предварительные опыты показали, что в кислой среде ртуть (II) с нитрохромпиразолом в присутствии хлорид-, бромид- или иодид-ионов образует нерастворимые в воде соединения красно-фиолетового цвета.

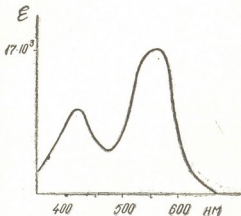


Рис. 1. Кривая светопоглощения бензольного экстракта ртути (II) с бис-(3-нитро-4-диметиламинофенил)-антипирилкарбинолом

По составу они относятся к ионным ассоциатам, хорошо растворяются и экстрагируются бензолом. По химико-аналитическим свойствам для определения ртути (II) наиболее перспективным оказался комплекс, полученный в присутствии бромидов; его молярный коэффициент светопоглощения составляет  $\bar{\epsilon} = 17000$  при  $\lambda = 550-560$  нм. (рис. 1).

В целях установления оптимальных условий образования и экстракции комплекса в анализируемой системе варьировали тот или иной

параметр: кислотность среды, количество реагента и устойчивость окраски комплекса во времени.

Оптимальная кислотность образования и экстракции комплекса находится в пределах 0,15—0,25 N по  $H_2SO_4$ ; достаточен 7-кратный избыток реагента (рис. 2). Оптическая плотность комплекса не изменяется

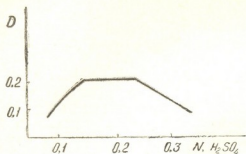
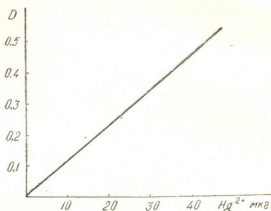


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности среды

в течение одного часа. Закон Беера соблюдается в пределах содержания 5—60 мкг ртути на 10 мл раствора (рис. 3).

Рис. 3. Калибровочный график для определения ртути (II)



Определению ртути (II) в виде бромидного комплекса с бис-(3-нитро-4-диметиламинофенил)-антипирилкарбинолом не мешают следующие ионы:  $Cd^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Al^{3+}$ . Присутствие же любого количества олова (II) и роданид-иона мешает определению.

Методами изомолярных серий (рис. 4) и сдвига равновесия (рис. 5) было установлено, что отношение Hg:бис-(3-нитро-4-диметиламинофенил)-антипирилкарбинол составляет 1:2.

По полученным данным разработан следующий ход анализа: в делительную воронку вносят 5 мл анализируемого раствора, содержащего 5—60 мкг Hg(II), 1,5 мл 5 N  $H_2SO_4$ , 2,0 мл 0,1 N КВг и 2 мл 0,02% раствора красителя; объем раствора доводят дистиллированной водой до 10 мл, перемешивают, и комплекс экстрагируют 10 мл бензола. Экстракт фильтруют через сухой бумажный фильтр и на спектрофотометре СФ-4А измеряют оптическую плотность раствора (10 мл кювета; 550—560 нм). Для сравнения применяют раствор, полученный при холостом опыте.



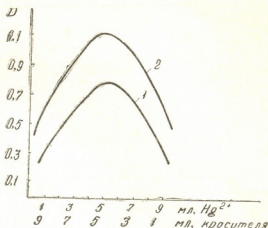


Предложенный метод был применен для определения ртути (II) в минералах, предварительную обработку которых производили по [6].

Навеску руды 0,10—0,02 г помещают в 25 мл колбу, добавляют 6 мл  $H_2SO_4$  ( $d=1,82$ ), перемешивают, добавляют 0,15 г  $KMnO_4$

Рис. 4. Определение соотношения компонентов в комплексе методом изомольярных серий.

1.  $1,25 \cdot 10^{-4}$  М  $Hg^{2+}$ ,  $1,25 \cdot 10^{-4}$  М краситель
2.  $2,50 \cdot 10^{-4}$  М  $Hg^{2+}$ ,  $2,50 \cdot 10^{-4}$  М краситель



и сразу закрывают колбу пробкой с обратным холодильником. Раствор кипятят до разложения руды. К горячему раствору по каплям добавляют 5%-ный раствор оксалата аммония до обесцвечивания. После охлаждения раствор переносят в 200 мл мерную колбу и его объем доводят до метки дистиллированной водой. Для определения ртути (II) брали аликвотную часть раствора, которую обрабатывали вышеописанным способом.

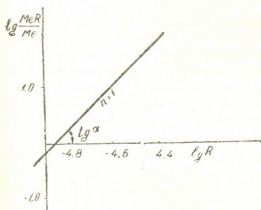


Рис. 5. Определение соотношения компонентов в комплексе методом сдвига равновесия

В этих же пробах содержание ртути было определено роданидным методом [6]. Навеску в этом случае брали в 5—6 раз большую. Полученные двумя методами результаты сходятся (табл. 1).

Для оценки точности и воспроизводимости результатов фотометрического определения ртути (II) применяли статистический метод [3]. В наших условиях (табл.) число вариантов  $n=17$ , среднее 2,01, сумма отклонения  $d=0,595$ . По этим исходным данным стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение и дисперсия равны:

$$S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = 0,148, \quad S_r = \frac{s}{x} = 0,074, \quad v = s^2 = 0,22.$$



Результаты определения ртути (II) в минералах роданидным и фотометрическим методами (в %)

Роданид-методом	Фотометр. методом	Роданид-методом	Фотометр. методом	Роданид-методом	Фотометр. методом
0,03	0,03	0,46	0,47	1,72	1,48
0,11	0,12	0,56	0,59	2,09	2,24
0,14	0,15	0,59	0,58	2,27	2,32
0,18	0,14	0,80	0,73	10,11	10,68
0,30	0,28	0,94	0,77	11,83	12,20
0,42	0,36	1,08	0,83		

Полученные нами результаты дают основание предложить бис-(3-нитро-4-диметил-аминофенил)-антипирилкарбинол в качестве реагента для фотометрического определения микроколичеств ртути (II) в природных объектах (минералы, горные породы и др.).

Тбилисский государственный университет

Поступило 29.VII.1976

ლ. ხინთიბიძე, ზ. სუპაბაშვილი

ვერცხლისწყლის ამსტრაქსიულ-ფოტომეტრული განსაზღვრა  
 ზის-(3-ნიტრო-4-დიმეთილამინოფენილ)-ანტიპირილკარბინოლით

რეზიუმე

შევა არეში ორვალენტიანი ვერცხლისწყალი ბის-(3-ნიტრო-4-დიმეთილამინოფენილ)-ანტიპირილკარბინოლთან (ნიტროქრომპირაზოლთან), ქლორის, ბრომის, ან იოდის იონების თანაობისას წარმოქმნის მოწითალო-იისფერ ნალექს. მიღებულ იონურ ასოციატში მეტალისა და ლიგანდის თანაფარდობა დადგენილია სხვადასხვა მეთოდით და შეადგენს 1:2. მიღებული ნაერთი (განსაკუთრებით ბრომის იონების თანაობისას) კარგად იხსნება და ექსტრაგირდება ბენზოლით და ტოლუოლით. ბენზოლით მიღებული ექსტრაქტის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი ( $\lambda$  550—560 მმ)  $\epsilon = 17000$ . მიღებული ნაერთი ჩვენს მიერ გამოყენებულია ვერცხლისწყლის მიკრორაოდენობის განსაზღვრისათვის. სწორხაზოვანი დამოკიდებულება ვერცხლისწყლისა (II) კონცენტრაციასა და ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს შორის 10 მლ საანალიზო მოცულობაში დატულია 5—60 მკგ-ის ფარგლებში.

ვერცხლისწყლის (II) განსაზღვრას ხელს არ უშლის ტუტე და ტუტემიწა მეტალები, აგრეთვე  $Cd^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  და  $Al^{3+}$ -იონები.

მოწოდებული მეთოდის შეფასების მიზნით, Hg (II) მინერალებში განსაზღვრეთ როდანიდული მეთოდითაც. მიღებული მონაცემების მიხედვით სტანდარტული გადახრა, ფარდობითი სტანდარტული გადახრა და დისპერსია შესაბამისად ტოლია 0,148; 0,072 და 0,22.

მოწოდებული მეთოდი შეიძლება გამოვიყენოთ ვერცხლისწყლის განსაზღვრისათვის ბუნებრივ ობიექტებში.

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MERCURY (II)  
BY BIS-(3-NITRO-4-DIMETHYLAMINOPHENYL)-ANTIPYRILCARBINOL

Summary

In an acid medium mercury (II) forms sediments of reddish-violet colour with bis-(3-nitro-4-dimethylaminophenyl)-antipyrilcarbinol (nitrochrompyrazol), in the presence of chloride-, bromide- and iodide ions. The ratio of the metal and ligand in the obtained ion associate, established by different methods, is 1:2. The obtained compounds (especially in the presence of bromides) are easily dissolved and extracted by benzene, toluene and some other compounds. Intensively coloured compound ( $\epsilon = 17000$  when  $\lambda = 550 - 560$  nm) was used for extraction-photometric determination of mercury micro amounts. The method of the analysis has been worked out. The linear dependence between the optical density of the solution and mercury content in the analysed volume (10ml) is maintained within 5-60 mkg of  $Hg^{2+}$ .

Alkaline and alkali-earth elements as well as  $Cd^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Al^{3+}$  do not prevent mercury determination.

To estimate the accuracy of the suggested method, simultaneously mercury amounts were determined by rhodanide method. According to the obtained data the standard deviation, relative standard deviation and dispersion are 0,148, 0,074 and 0,22 respectively.

The suggested method can be recommended for determination of mercury in natural objects.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Живописцев В. П. Уч. записки Пермского университета, т. 191 (1961).
2. Бусев И. А., Богданова Е. С., Типцова В. Г. Журнал [аналит. химии, т. 20, 585 (1965).
3. Бусев А. И., Яковлев П. Я., Козина Р. В. Журнал аналит. химии, т. 22, 1227 (1967).
4. Живописцев В. П., Селезнева Е. А., Брагина З. И. Уч. записки Пермского университета, т. 178, 202 (1963).
5. Бусев А. И., Хинтибидзе Л. С. Журнал аналит. химии, т. 22, 857 (1967).
6. Анализ минерального сырья. Под ред. Книповича Ю. П., Госнаучтехиздат, Л., с. 534, 1959.
7. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Изд. АН УССР, Киев, 1955.
8. Фенел Р. В., Уэст Т. С. Журнал аналит. химии, т. 26, 1021 (1971).

УДК 543.544:543.3

Б. А. ГОГИЧАШВИЛИ, Г. Г. ДЖИНЧАРАДZE, М. Д. СЕПЕРТЯДЗЕ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ ГРУЗИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Несмотря на большую историю химического исследования минеральных вод Грузии, они все еще недостаточно изучены на содержание микроэлементов.

При разработке методики определения Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Mn в минеральных водах нами в качестве сорбентов были использованы винил-пиридиновый амфолит АНКБ-2 и иминодиацетатный амфолит АНКБ-10. Для определения оптимальных условий концентрирования наряду с изучением влияния сорбента исследовалось также и влияние кислотности растворов и объемов проб, пропускаемых через адсорбент [1]. Был найден оптимальный элюент для десорбции и установлены режимы сорбции и десорбции.

Разработанная методика концентрирования заключается в следующем. В хроматографическую колонку помещается 0,2 г адсорбента АНКБ-2 в Н-форме. В исследуемую воду, взятую в количестве 1 — 2 л для вод с высокой и средней минерализацией и 3 л для вод с низкой минерализацией (меньше 1,0 г/л), добавляется соляная кислота до рН 2—3. Вода пропускается через колонку со скоростью 0,7—1,0 мл/мин. Микроэлементы элюируются 15—20 мл 2N хлорной кислоты со скоростью 0,5 мл/мин. Полученный элюат вылавливается. Сухой остаток растворяется в дистиллированной воде, переносится в мерную колбу на 25 мл и доводится водой до метки.

Описанная методика позволяет сконцентрировать микроэлементы в 40—120 раз. Сконцентрированные элементы (Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Mn) определялись методом атомно-абсорбционной фотометрии.

Были исследованы пробы ряда минеральных вод Западной Грузии, применяемых, как правило, для бальнеопроцедур. Помимо определения вышеуказанных микроэлементов был проведен общий анализ и найдено содержание некоторых других микроэлементов. Полученные результаты приведены в таблице 1.

По величине минерализации среди исследованных вод имеются как воды с малой минерализацией — до 1 г/л, так и средней (до 5 г/л) и высокой минерализацией — выше 5 г/л. Величина рН лежит в пределах 6,2—10,1, причем для большинства исследованных вод близка к нейтральному значению. Среди катионов ведущими являются кальций и натрий, в значительном количестве встречается магний. Среди анионов чаще всего преобладает сульфат-ион, затем хлорид-ион. В соответствии с закономерностью распределения лития в минеральных водах различных типов [2] для исследованных вод не характерно значительное содержание этого элемента. На этом фоне резко выделяется









концентрация лития, а также  $\text{HVO}_2$  в углекислой воде Сортуанской группы. В свою очередь, обращает внимание высокое содержание стронция в неуглекислых водах с высокой минерализацией. Содержание брома, как правило, пропорционально количеству хлорид-иона. Почти все воды содержат фторид-ионы. Йодиды обнаружены лишь в малом числе проб. Для неуглекислых вод Грузинской глыбы характерно невысокое содержание метаборной кислоты, но она все же определена во всех исследуемых водах.

Из полученных результатов видно, что микроэлементы, для которых было проведено хроматографическое концентрирование, содержатся в исследованных водах в очень малых концентрациях. Кобальт вообще не был обнаружен ни в одной воде. Лишь в некоторых пробах обнаружен марганец. В сравнительно больших количествах определен цинк. Его концентрация для неуглекислых вод лежит в пределах  $1,03 \cdot 10^{-3} - 9,19 \cdot 10^{-2}$  мг/л.

Пределы, в которых лежат найденные концентрации меди ( $1,50 \cdot 10^{-3} - 8,36 \cdot 10^{-3}$  мг/л), гораздо уже, нежели у цинка. Концентрация никеля лежит в пределах  $2,30 \cdot 10^{-3} - 1,56 \cdot 10^{-2}$  мг/л.

Содержание хрома в исследованных водах незначительно и лежит в пределах (для тех вод, где его удалось обнаружить)  $4,65 \cdot 10^{-4} - 6,25 \cdot 10^{-3}$  мг/л.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об эффективности применения хроматографического концентрирования для определения в водах ряда микроэлементов. В свою очередь, фактические данные по содержанию микроэлементов подтверждают целесообразность более широкого изучения этого вопроса в гидрогеологическом, гидрохимическом и бальнеологическом аспектах.

Институт курортологии и физиотерапии  
им. И. Г. Коняшвили

Поступило 27.IX.1976

ბ. ზომბარაძე, ბ. ჯინჯარაძე, მ. სომხრაძე

მიკროელემენტების განსაზღვრა საქართველოს ზოგიერთ მინერალურ წყლებში პროპორციული კონცენტრირების მეთოდის გამოყენებით

### რ ე ზ ი მ ე

ქიმიურ ელემენტებს შორის, რომლებიც გვხვდება მინერალურ წყლებში მცირე რაოდენობით, ყურადღებას იმსახურებს გარკვეული ბიოლოგიური აქტივობის მქონე მიკროელემენტები Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn. მათი განსაზღვრისათვის შემუშავებულია ამფოლიტ ანკბ—2-ზე წინასწარი ქრომატოგრაფიული კონცენტრირების მეთოდი. შესაძლებელი ხდება მიკროელემენტების კონცენტრირება 40—120 ჯერ და მათი დაცილება მიკროკომპონენტებისაგან.

დასაყვამად საქართველოს მინერალური წყლების სინჯებში განისაზღვრა შემოჩამოთვლილი მიკროელემენტები და აგრეთვე Li, Sr, F, Br, J, B.

მოყვანილი ზოგიერთი ცნობები ელემენტების წყლებში შემცველობის შესახებ მიღებულია პირველად.

შესწავლილ არანახშირმკვავა მინერალურ წყლებში მიკროელემენტების კონცენტრაცია შეადგენს (მგ/ლ): ლითიუმი  $2,00 \cdot 10^{-2} - 1,44$ ; სტრონციუმი



1,02—55,33; მეტაბორის მჟავა 1,20—47,10; ბრომი 0,20—77,60; იოდი 6,0.10<sup>-1</sup>; ფთორი 0,10—6,12; თუთია 1,03.10<sup>-3</sup>—9,19.10<sup>-2</sup>; სპილენძი 1,50.10<sup>-3</sup>—8,36.10<sup>-3</sup>; ნიკელი 2,30.10<sup>-3</sup>—1,56.10<sup>-2</sup>; ქრომი 4,65.10<sup>-4</sup>—6,25.10<sup>-3</sup>; მანგანუმი 3,50.10<sup>-4</sup>—8,41.10<sup>-3</sup>; კობალტი არ აღმოჩნდა არც ერთ სინჯში.

ამრიგად, ანალიზების მონაცემებით მინერალური წყლები შეიცავენ მიკროელემენტებს ისეთი რაოდენობით, რომ აქვს აზრი ამ ელემენტების გავრცელებისა და განაწილების კანონზომიერების შემდგომ შესწავლას.

B. A. GOGICHAISHVILI, G. G. JINCHARADZE, M. D. SEPERTELADZE

### DETERMINATION OF TRACE ELEMENT CONTENTS IN SOME MINERAL WATERS OF GEORGIA WITH THE USE OF CHROMATOGRAPHIC CONCENTRATING

#### Summary

Among chemical elements found in mineral waters in small amounts, trace elements Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, having certain biological activity, are of interest. To determine their contents in waters method of preliminary chromatographic concentrating on ampholyte ANKB-2 was worked out. This method permits to increase trace element concentration for 40—120 times and to separate them at the same time from macrocomponents.

The above mentioned trace elements as well as Li, Sr, B, Br, J, F were determined in 24 samples of mineral waters from Western Georgia. The data given were obtained for the first time for some elements and mineral waters. In the studied mineral waters the concentration of trace elements is within (mg/l): lithium 2,00 × 10<sup>-2</sup> — 1,44; strontium 1,02—55,33; metaboric acid 1,20—47,10; bromium 0,20—77,60; iodine 6,0 × 10<sup>-1</sup>; fluorine 0,10—6,12; zinc 1,03 × 10<sup>-3</sup> — 9,19 × 10<sup>-2</sup>; copper 1,50 × 10<sup>-3</sup> — 8,36 × 10<sup>-3</sup>; nickel 2,30 × 10<sup>-3</sup> — 1,56 × 10<sup>-2</sup>; chromium 4,65 × 10<sup>-4</sup> — 6,25 × 10<sup>-3</sup>; manganese 3,50 × 10<sup>-4</sup> — 8,41 × 10<sup>-3</sup>, cobalt was not found in any samples.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Маторина Н. Н., Джинчарадзе Г. Г., Гогичайшвили Б. А. Сообщения АН ГССР, 78, № 2, 1975.
2. Джинчарадзе Г. Г. Щелочные элементы в минеральных водах Грузии. Канд. диссертация, Тбилиси, 1967.

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.677.2:665.61

Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, Э. Г. ЛЕКВЕИШВИЛИ, М. Н. ТЕВДОРАШВИЛИ,  
Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ

### РЕАКЦИЯ ФОТОКОНДЕНСАЦИИ ФЕНАНТРЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ, КАК СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ФЕНАНТРЕНОВОГО РЯДА

Нефти являются важным источником фенантренных углеводородов. Однако малая изученность химической природы и свойств указанных углеводородов сильно ограничивает возможность их выделения и использования. Применяемые в настоящее время различные физические, физико-химические и химические методы исследования (термодиффузия, хроматография, пикратный метод и др.) не всегда позволяют выделить фенантренные углеводороды из общей массы высокомолекулярных ароматических углеводородов нефти. Поэтому работы в этом направлении имеют важное значение и привлекают интерес исследователей.

С этой точки зрения интересно было применить изученную нами [1—6] на индивидуальных модельных углеводородах реакцию фотоконденсации фенантренных углеводородов с малеиновым ангидридом в отношении нефтяных углеводородов фенантренного ряда. Некоторые данные в этом направлении были получены ранее [2, 4, 6]. В настоящей статье приведены результаты исследования, подтверждающие возможность применения разработанного нами метода получения фотоддуктов фенантренных углеводородов с малеиновым ангидридом в отношении нефтяных углеводородов данного ряда.

В качестве объекта исследования были взяты продукты хроматографического деления высококипящих ароматических фракций нефти Норийского месторождения ГССР (сэважина 31), полученные по разработанной ранее методике [7]. После отделения от сырой нефти бензино-керосиновой фракции, вакуумной перегонкой мазута отбиралась широкая масляная фракция с т. кип. 340—590° (в пересчете на нормальные условия). Ароматические углеводороды из указанной фракции выделялись селективным растворителем — анилином, который впоследствии отделялся от экстракта отгонкой, а следы его — обработкой разбавленной соляной кислотой. Экстракт ароматических углеводородов, полученный после нейтрализации, промывания и высушивания, разделялся вакуумной перегонкой на 8 фракций: I. 340—440°, II. 440—475°, III. 475—498°, IV. 498—510°, V. 510—525°, VI. 525—540°, VII. 540—560°, VIII. 560—590° (в пересчете на нормальные условия). Далее каждая фракция подвергалась разделению методом адсорбционной хроматографии на окиси алюминия в колонках высотой 3 м (растворитель петролейный эфир с т. кип. 40—70°); при этом были получены: из I фракции 66, из II — 96, из III — 107, из IV — III, из V — 103, из VI — 140, из VII — 123, из VIII — 130 элюатов. Из вышепере-



численных хроматографических элюатов для исследования были таковы:

1. Элюаты, которые, как показало изучение их структурно-группового состава по УФ-спектрам поглощения ароматических углеводородов [8, 9], содержали, в основном, фенантреновые углеводороды: № 67—69 ( $M=249$ ,  $n_D^{20}=1,6310$ ), № 71—74\* ( $M=262$ ,  $n_D^{20}=1,6423$ ) фракции с т. кип. 498—510° и № 65—69\* ( $M=240$ ,  $n_D^{20}=1,6535$ ) фракции с т. кип. 510—525°. Структурно-групповой состав их в процентах колеблется в пределах: фенантреновые структуры 61—65%, нафталиновые 25—31%, четырехядерные ароматические углеводороды 9—35% (табл. I).

2. Элюаты со средним содержанием фенантреновых структур: № 58—61 ( $M=253$ ,  $n_D^{20}=1,6260$ ) фракции с т. кип. 489—510° и № 60—61\* ( $M=286$ ,  $n_D^{20}=1,6190$ ) фракции, с т. кип. 525—540°. Структурно-групповой состав их колеблется в пределах: фенантреновые структуры 47—53%, нафталиновые 29—35%, четырехядерные ароматические углеводороды 8—31% (табл. II).

3. Элюаты с малым содержанием фенантреновых структур: № 28 ( $M=297$ ,  $n_D^{20}=1,5658$ ), № 38 ( $M=272$ ,  $n_D^{20}=1,5760$ ), № 48 ( $M=274$ ,  $n_D^{20}=1,5940$ ) фракции с т. кип. 498—510°; № 18 ( $M=317$ ,  $n_D^{20}=1,5548$ ) фракции с т. кип. 510—525° и № 48 ( $M=278$ ,  $n_D^{20}=1,5963$ ) фракции с т. кип. 525—540°. Содержание фенантреновых структур в элюатах № 28 и № 38 составляет 25—30%, нафталиновых 25—28%, бензолных 43—44% и антраценовых 0,5—1,2%. В остальных элюатах содержание фенантреновых структур 11—38%, нафталиновых 31—38% и четырехядерных ароматических углеводородов 7—21% (табл. I).

При фотохимическом взаимодействии указанных элюатов с малеиновым ангидридом были получены твердые аддукты, в основном, фенантреновых углеводородов. Реакция проводилась в кварцевом реакторе в предварительно обезвоженном и обескислороженном *n*-гексане при  $t=15^\circ$ ; время облучения составляло 6 часов; источником облучения служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-2. Смесь элюата с малеиновым ангидридом в *n*-гексане облучалась без бензофенона, так как присутствие последнего осложняло дальнейшую очистку элюатов, не вошедших в реакцию, и подготовку их к спектральному анализу. Малеиновый ангидрид вводился в реактор в десятикратном избытке по сравнению с элюатом в виде сплавленных кусков, что облегчало в дальнейшем отделение продукта конденсации от не вошедших в реакцию исходных реагирующих компонентов. Предварительно было установлено, что указанная реакция протекает в гомогенной фазе, т. е. за счет растворенных в *n*-гексане реагирующих компонентов. В ходе облучения из гексанового раствора осаждался хлопьевидный осадок кремового цвета. После облучения смеси куски малеинового ангидрида удалялись, и продукт фотоконденсации, нерастворимый в *n*-гексане, отделялся фильтрованием. После испарения *n*-гексана получали массу, состоящую из не вошедшего в реакцию элюата с примесью незначительных количеств малеинового ангидрида и фотоаддукта, растворенных в *n*-гексане. С целью очистки элюата от вышеуказанных примесей последний несколько раз обрабатывался 10%-ным раствором едкого кали (70 мл), промывался дистиллированной водой и высушивался под ва-

\* Суммарное содержание различных ароматических структур в некоторых элюатах превышает 100%, что вызвано наличием значительного количества молекул, содержащих несколько изолированных ароматических ядер, которые при идентификации увеличивают количественное содержание соответствующих ароматических структур.

кумом при 40°. Далее проводился анализ исследуемых элюатов до и после фотохимической обработки малеиновым ангидридом по УФ-спектрам поглощения ароматических углеводородов по известным методам [10, 11]. При наличии в элюатах четырехъядерных ароматических



Таблица 1  
Структурно-групповой состав хроматографических элюатов высококипящих ароматических фракций норийской нефти

№ элюатов	Мол. вес	P <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Содержание ароматических структур, % по углероду						
			Б*	Н	Ф	А	Хр	1 2 БА 3 4 БФ	П
IV фракция (т. кип. 498—510°)									
28— исходный	297	1,5658	44,5	28,5	25,9	1,1	—	—	—
28— 1—облученный	300	1,5567	49,5	29,8	20,2	—	—	—	—
28— 2—облученный	282	1,5519	60,2	24,5	15,3	—	—	—	—
38— исходный	272	1,5760	43,3	25,1	30,4	1,2	—	—	—
38— 1—облученный	281	1,5630	52,1	26,0	21,9	—	—	—	—
38— 2—облученный	324	1,5480	60,8	26,0	13,15	—	—	—	—
48— исходный	274	1,5940	—	31,0	38,4	—	2,8	3,6	0,8
48— 1—облученный	280	1,5848	—	32,0	31,5	—	3,4	3,8	0,4
58—61— исходный	253	1,6260	—	29,0	53,1	—	2,7	4,0	1,2
58—61—1—облученный	251	1,6230	—	29,5	48,9	—	3,8	4,4	0,8
58—61—2—облученный	230	1,6200	—	27,7	46,0	—	3,6	7,5	5,9
67—69— исходный	249	1,6310	—	27,8	61,1	—	2,9	4,3	1,6
67—69—1—облученный	276	1,6128	—	32,1	48,7	—	3,4	4,5	1,1
67—69—2—облученный	267	1,6040	—	33,6	44,7	—	5,8	6,5	7,1
71—74— исходный	262	1,6423	—	31,3	65,7	—	2,5	5,8	5,5
71—74—1—облученный	256	1,6338	—	28,7	55,2	—	3,5	7,1	5,3
71—74—2—облученный	332	1,5652	—	47,4	33,5	—	2,4	8,5	8,9
V фракция (т. кип. 510—525°)									
18— исходный	317	1,5548	—	38,2	11,8	—	1,8	6,5	5,5
18—1—облученный	293	1,5496	—	31,6	5,7	—	1,2	5,5	5,1
65—69— исходный	240	1,6535	—	25,1	62,6	—	7,8	15,1	12,5
65—69—1—облученный	254	1,6420	—	27,2	49,3	—	5,4	9,3	7,7
VI фракция (т. кип. 525—540°)									
48— исходный	278	1,5963	—	31,4	35,5	—	5,3	8,7	7,1
48—1—облученный	323	1,5870	—	30,7	28,6	—	4,8	9,2	6,7
60—61— исходный	286	1,6190	—	35,6	47,2	—	8,8	13,6	9,1
60—61—1—облученный	298	1,6035	—	33,1	36,2	—	7,5	10,5	8,4

\* Условные обозначения углеводородных структур: Б—бензолыме. Н—нафталиновые Ф—фенантроновые. А—антраценовые, Хр—хризеновые, БА—бензантраценовые, БФ—бензфенантроновые П—пиреновые.

углеводородов, ниже 3—4% структурно-групповой состав элюатов рассчитывался по методу [10], а при более высоком содержании — по мет-



тоту Фитцджеральда [11]. Количественный структурно-групповой состав, полученный по УФ-спектрам поглощения исследуемых элюатов до и после одно- и двукратного облучения, приведен в табл. 1.

Как видно из полученных данных, в элюатах, содержащих фенантроновые углеводороды в количестве 22—65%, наряду с бензолными, нафталиновыми и четырехъядерными ароматическими углеводородами наблюдается преимущественное вступление в реакцию фотоконденсации с малеиновым ангидридом фенантроновых углеводородов; при этом имеет место увеличение бензолных углеводородов, а содержание нафталиновых углеводородов остается постоянным. В элюатах, в которых содержание фенантроновых углеводородов колеблется в пределах 11—20%, наблюдается приблизительно одинаковое понижение процентного содержания фенантроновых и нафталиновых углеводородов при одновременном увеличении бензолных углеводородов. Что касается четырехъядерных ароматических углеводородов, содержание их в исследуемых элюатах до и после облучения либо остается постоянным, либо увеличивается; лишь в одном случае наблюдается его незначительное понижение. Во всех вышеуказанных случаях имеет место уменьшение показателя преломления элюатов после обработки малеиновым ангидридом, а в изменении молекулярных весов элюатов закономерность не замечена.

При наличии в элюатах наряду с бензолными, нафталиновыми и фенантроновыми углеводородами и антраценовых углеводородов (1,2%), последние полностью вступают в реакцию фотоконденсации с малеиновым ангидридом уже при однократном облучении.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности метода фотохимического взаимодействия фенантроновых углеводородов с малеиновым ангидридом для выделения и изучения нефтяных углеводородов фенантронового ряда. В настоящее время проводится идентификация ароматических углеводородов, выделенных из вышеуказанных элюатов в виде фотоаддуктов.

Институт физической и органической химии  
им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 3.X.1976

ლ. მელიქაძე, ე. ლეკვიშვილი, მ. თევზორაშვილი, შ. ბაკრაძე

შენახბრუნული ნახშირწყალბადების მალეინის ანჰიდრიდთან ფოტოქიმიური რეაქციის, როგორც ნავთობიდან შენახბრუნის რიგის ნახშირწყალბადების გამოყოფის და შესწავლის ხარისხი

რ ე ზ ი შ ე

ნორიის ნავთობის მალამდღულარე არომატული ფრაქციების ქრომატოგრაფიული ელუატების მალეინის ანჰიდრიდთან ფოტოქიმიური ურთიერთქმედების შედეგად მიღებულია ფენანტრენის რიგის ნახშირწყალბადების ადუქტები, რაც დადგენილია აღნიშნული ელუატების შთანთქმის ულტრაიისფერი სპექტრების შესწავლით გაშუქებამდე და გაშუქების შემდეგ. ელუატებში, რომელნიც ბენზოლის, ნაფტალინის და ოთხბირთვიან არომატულ ნახშირწყალბადებთან ერთად შეიცავენ ფენანტრენის რიგის ნახშირწყალბადებს 22—65%-ის რაოდენობით, რეაქციაში ძირითადად შედის ფენანტრენული ნახშირწყალბადები. ამ დროს ბენზოლის რიგის ნახშირწყალბადების რაოდენობა იზრდება, ხოლო ნაფტალინის რიგისათვის უცვლელი რჩება



იმ ელუატებში, რომლებშიც ფენანტრენის რიგის ნახშირწყალბადების ცველობა უფრო დაბალია (11—20%), ადგილი აქვს ფენანტრენის და ნაფტალინის რიგის ნახშირწყალბადების რაოდენობის დაახლოებით ერთი სიდიდით შემცირებას და ბენზოლის რიგის ნახშირწყალბადების გაზრდას. რაც შეეხება ოთხბირთვიან არომატიულ ნახშირწყალბადებს, მათი რაოდენობა საკვლევ ელუატებში გაშუქებამდე და გაშუქების შემდეგ ძირითადად ან უცვლელია, ან იზრდება.

ზემო აღნიშნულ ყველა შემთხვევაში ელუატების მალეინის ანჰიდრიდით დამუშავების შემდეგ ადგილი აქვს გარდატეხის მაჩვენებლის შემცირებას, ხოლო ელუატების მოლეკულური წონების ცვლილებაში არავითარი კანონზომიერება არ შეიმჩნევა.

ელუატებში ბენზოლის, ნაფტალინის, ფენანტრენის და ანტრაცენის (1—2%) რიგის ნახშირწყალბადების ერთდროული არსებობისას ანტრაცენის რიგის ნახშირწყალბადები მალეინის ანჰიდრიდთან ფოტოკონდენსაციის რეაქციაში შედიან სრულად უკვე ერთჯერადი განათების შემდეგ.

ამგვარად, მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება ითქვას, რომ ფენანტრენული ნახშირწყალბადების მალეინის ანჰიდრიდთან ფოტოქიმიური ურთიერთქმედების რეაქცია მეტად პერსპექტიულია ნავთობიდან ფენანტრენული ნახშირწყალბადების გამოყოფისა და შესწავლის თვალსაზრისით.

L. D. MELIKADZE, E. G. LEKVEISHVILI, M. N. TEVDORASHVILI,  
SH. SH. BARABADZE

## REACTION OF PHOTOCONDENSATION OF PHENANTHRENE HYDROCARBONS WITH MALEIC ANHYDRIDE AS A METHOD OF ISOLATION AND STUDY OF OIL HYDROCARBONS OF THE PHENANTHRENE SERIES

### Summary

Photochemical interaction of chromatographic eluates of high-boiling aromatic fractions the oil of Norio with maleic anhydride gave, in the main, adducts of phenanthrene hydrocarbons. That was confirmed by studies of UV-spectra of the mentioned eluate absorption before and after photochemical treatment with maleic anhydride. In eluates, containing phenanthrene hydrocarbons in the amount of 22—65%, in addition to benzene, naphthalene and four nucleus aromatic hydrocarbons, it is seen that predominantly phenanthrene hydrocarbons react in the photocondensation reaction with maleic anhydride; benzene hydrocarbons are increased while the content of naphthalene hydrocarbons remains constant. In eluates in which the content of phenanthrene hydrocarbons varies within 11—20%, approximately the same decrease of phenanthrene and naphthalene hydrocarbons is observed at the simultaneous increase of benzene hydrocarbons. As to four nucleus aromatics, its content in the studied eluates either remains constant before and after irradiation or is increased, only in one case its slight decrease was observed. In all the cases a decrease of refraction index of eluates is observed after treatment with



maleic anhydride, while in changes of molecular weights no regularity is observed. When in eluates, in addition to benzene, naphthalene and phenanthrene hydrocarbons, there are anthracene hydrocarbons (1—2%).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Меликадзе Л. Д., Леквейшвили Э. Г. Сообщ. АН ГССР, **50**, 3, 605 (1968).
2. Меликадзе Л. Д., Леквейшвили Э. Г. Сб. Газоконденсаты и нефти, Изд. «Блым», Ашхабад, 304 (1968).
3. Меликадзе Л. Д., Леквейшвили Э. Г., Тевдорашвили М. Н., Кикнадзе Л. Д. Ж. орг. хим. **10**, 2408 (1974).
4. Леквейшвили Э. Г., Меликадзе Л. Д., Тевдорашвили М. Н. Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Химический состав нефтей», Ашхабад, 20 (1974).
5. Меликадзе Л. Д., Леквейшвили Э. Г., Ахалкаци Э. Г. Тезисы докладов Всесоюзного совещания по фотохимии. Сухуми, 114 (1974).
6. Леквейшвили Э. Г. Канд. диссертация, Тбилиси, 1975.
7. Меликадзе Л. Д., Элнава Т. А., Ушараули Э. А. К познанию природы флуоресцирующих соединений нефти. Изд. АН ГССР, Тбилиси, 1960.
8. Барабадзе Ш. Ш., Меликадзе Л. Д., Сирюк А. Г., Челидзе Г. Ш. Сообщ. АН ГССР, **67**, 3, 601 (1972).
9. Барабадзе Ш. Ш., Сирюк А. Г., Ахобадзе Р. Н. Сообщ. АН ГССР, **70**, 1, 93 (1973).
10. Сирюк А. Г., Зимина К. И. Прикладная спектроск., **2**, 157 (1969).
11. Fitzgerald M. E., Maigano J. L., Morgan H., Cirillo V. A. Appl. Spectrosc. **24**, 106 (1970).





УДК 541.64.547(281.1+565)

Г. Ш. ПАПАВА, С. В. АБНЕРОВА, В. А. СЕРГЕЕВ, В. К. ШИТНИКОВ,  
П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ МЕТИЛОЛПРОИЗВОДНЫХ БИСФЕНОЛОВ НОРБОРНАНОВОГО ТИПА МЕТОДОМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Настоящая работа посвящена изучению некоторых кинетических закономерностей процесса, протекающего в интервале температур 120—250° при отверждении метилолпроизводных бисфенолов норборнанового типа: 4,4'-(2-норборнилиден)дифенола, 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола и 4,4'-(декагидро-1,4,5,8-диметиленнафт-2-илиден)дифенола в вакууме ( $10^{-5}$  мм рт. ст.) и на воздухе в изотермических условиях нагрева.

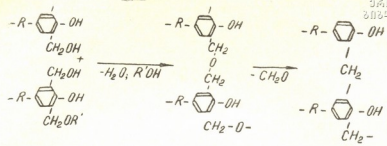
Определено изменение потерь в весе во времени. Как видно из полученных результатов, кинетические кривые при этом имеют предельный характер, т. е. каждой температуре соответствует максимально достижимая потеря в весе и, следовательно, максимальная степень поликонденсации функциональных групп. Дальнейшее увеличение времени изотермического нагрева не приводит к существенному изменению веса (рис. 1—3).

Ярко выраженный предельный характер кинетических кривых, по-видимому, можно объяснить резким уменьшением подвижности полимерных цепей, что является общей характерной особенностью жесткоцепных полимеров вообще. Как видно из рис. 1—3, резкое уменьшение подвижности полимерных цепей наблюдается при относительно малых степенях завершения реакции (кривые при 120° и 180°).

Как видно из кинетических кривых изменения по потерям в весе особенно большие до 200°, а при 250° эти изменения незначительны.

Эти особенности, очевидно, также связаны с изменением подвижности цепей и исчерпыванием реакционноспособных групп (метилольных) и связей (диметиленэфирных).

Исходя из изменений потерь в весе метилолпроизводных бисфенолов норборнанового типа, в процессе их нагревания при 120—200° можно отметить, что в указанном интервале температур происходит, в основном, структурирование исходного образца по обычному для резольных полимеров механизму: как путем взаимодействия метилольных групп с образованием диметиленэфирных связей с последующим их разложением, так и непосредственным алкилированием метилольными группами бензольного кольца.



Результаты изотермического термогравиметрического анализа свидетельствуют, что образование пространственного полимера по такому механизму, в основном, происходит до температуры 200°, причем наиболее интенсивно в интервале 180—200°C.

Степень структурирования образцов, пропеченых в вакууме, выше, чем на воздухе, так как на воздухе часть реакционно-способных метиловых групп окисляется и не участвует в образовании химических связей [1].

В таблице 1 приведены константы скорости отверждения метилолпроизводных бисфенолов, содержащих норборнаноовые группировки различного строения, рассчитанные по кинетическим кривым по отношению процента превращения на данном участке к продолжительности нагревания.

Таблица 1  
 Константы скорости термического отверждения метилолпроизводных бисфенолов норборнаноового типа

Метилолпроизводные бисфенолов	Константы скорости термического отверждения %/мин., при потерях в весе											
	10%						15%					
	в вакууме			на воздухе			в вакууме			на воздухе		
	180°	200°	250°	180°	200°	250°	180°	200°	250°	180°	200°	250°
1. 4 4'-(2-норборнилиден)-дифенола	2	2,5	6,25	1,43	4,16	16,6	0,214	0,333	5,77	0,2	0,75	15
2. 4 4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)-дифенола	1,43	2,63	3,12	0,666	3,33	12,5	0,3	1,66	3,75	0,155	1,4	10
3. 4 4'-(декагидро-1,4,5,8-диметиленафт-2-илиден) дифенола	3,1	5	7,14	5	8,33	25	1,5	4,0	7,5	0,75	7,72	18,7

Поскольку отверждение метилолпроизводных бисфенолов норборнаноового типа является примером неравновесной поликонденсации, то его можно представить как процесс реализации новой структуры в

каждый момент реакции. Увеличение пространственных структур должно вызвать возрастание жесткости полимера в целом. Однако количественная оценка такого увеличения жесткости в ходе процесса отверждения затруднена. При одинаковой функциональности метилолпроизводных бисфенолов норборнанового типа, содержание реакционно-способных метилольных групп, а также диметиленэфирных связей будет в конечном счете определять скорость образования структур с низкой подвижностью цепей, и, соответственно, изменение констант скорости процесса термического отверждения.

Порядок реакции термического отверждения метилолпроизводных бисфенолов, содержащих норборнаноные группировки, был рассчитан из графических зависимостей  $\lg k$  от  $\lg \alpha$ \*. Наклон прямых на этих графиках характеризует порядок реакции в данных условиях отверждения. На основании этих зависимостей можно сделать вывод, что реакция термического отверждения исследуемых образцов как в вакууме, так и на воздухе до предельных степеней превращения протекает по первому порядку.

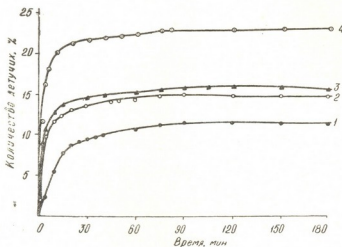


Рис. 1. Кинетика выделения летучих при термическом отверждении метилолпроизводного 4,4'-(2-норборнилен) дифенола в вакууме при температурах 120°(1), 180°(2), 200°(3) и 250°(4)

Первый порядок реакции подтверждается также построением полулогарифмических анаморфоз. В рассматриваемом интервале температур (120—250°) полностью сохраняется линейная зависимость в полулогарифмических координатах (рис. 4).

На основании кинетических кривых (рис. 1—3) были вычислены скорости выделения летучих на участках, где потери в весе составили 10 и 15% соответственно. На основе этих данных были построены графики зависимости логарифмов скорости отверждения от обратной температуры (график Аррениуса). По данным этих графиков были рассчитаны значения эффективных энергий активации для всех образцов на участках, соответствующих 10 и 15%-ым потерям в весе. Полученные результаты представлены в таблице 2.

\*  $\lg k$  — логарифм константы скорости.

$\lg \alpha$  — логарифм % термического превращения образца.



Значения величин энергии активации, определенные для различных степеней превращения, показывают, что экспериментальные точки в аррениусовых координатах укладываются на прямую (рис. 5). Такое соблюдение линейности функции Аррениуса еще раз подтверждает, что термическое отверждение исследуемых метилолпроизводных бисфенолов подчиняется кинетическим закономерностям реакции первого порядка.

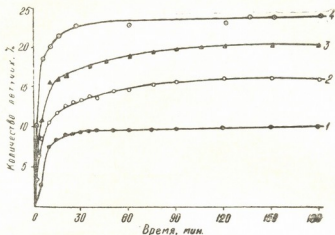


Рис. 2. Кинетика выделения летучих при термическом отверждении метилолпроизводного 4,4'-(гексагидро-4,7-метилендан-5-илиден) дифенола в вакууме при температурах 120° (1), 180°(2), 200°(3) и 250°(4)

Как видно из таблицы 2, энергии активации отверждения метилолпроизводных бисфенолов, рассчитанные при потерях в весе 10% от общего веса образца, сравнительно небольшие. Это указывает на то, что

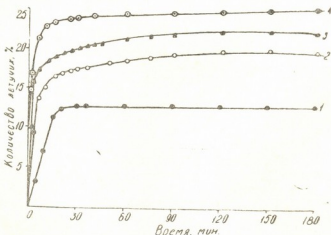


Рис. 3. Кинетика выделения летучих при термическом отверждении метилолпроизводного 4,4'-(декагидро-1,4,5,8-диметилнафт-2-илиден)дифенола в вакууме при температурах 120°(1), 180°(2), 200°(3) и 250°(4)

на начальных стадиях превращения особенно легко протекают процессы отверждения за счет взаимодействия функциональных групп друг с



другом с выделением низкомолекулярных продуктов ( $H_2O$ ,  $CH_2O$ ). При этом наблюдается большое различие в константах скоростей при температурах 180—250° (табл. 1). Однако при 250° в вакууме для всех образцов наблюдается некоторое увеличение констант скоростей (при потерях в весе 10%). Аналогичная картина изменений констант скоростей наблюдается и при проведении процесса отверждения на воздухе. При этом значения констант скоростей увеличиваются при одинаковых потерях в весе значительно в интервале температур 200—250°.

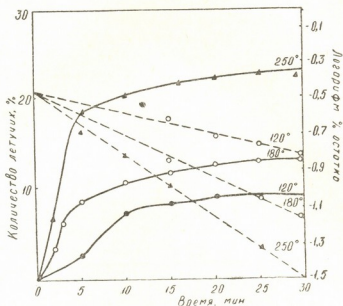


Рис. 4. Кинетика отверждения метилолпроизводного 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан) дифенола в вакууме и полулогарифмическая анаморфоза процесса; — количество летучих, выделяющихся во время отверждения, % от веса образца; — — — логарифм % остатка

Очевидно, различия в константах скоростей на ранних стадиях термического превращения (при потерях в весе 10%) обусловлены как большей реакционной способностью метилольных групп, так и неустойчивостью диметиленэфирных связей.

На основании полученных результатов было установлено, что чем выше значения констант скоростей при отверждении, тем ниже значения энергии активации исследуемых образцов при потерях в весе 10%.

Как видно из таблицы 2, при отверждении исследуемых образцов на воздухе, значения энергии активации выше, чем в вакууме. Так, на начальных стадиях превращения (при потере в весе 10%) метилолпроизводное 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола имеет энергии активации на воздухе 18,7 ккал/моль, а в вакууме 14,5 ккал/моль.

По данным таблицы 1, при потере в весе 15% для всех образцов наблюдается уменьшение значений констант скоростей термического отверждения по сравнению с теми же величинами при потере в весе 10%. Так, метилолпроизводное 4,4'-(2-норборнилиден)дифенола при 10%-ых потерях в весе при температурах 180, 200 и 250° имеет константы скорости 2,00, 2,50 и 6,25%/мин, а для 15%-ных потерь в весе — 0,21, 0,33 и 5,77%/мин.

Из полученных экспериментальных данных также видно, что при потере в весе 15% скорость отверждения исследуемых образцов при 250° как в вакууме, так и на воздухе высокая. Однако потери в весе на воздухе меньше, чем в вакууме.

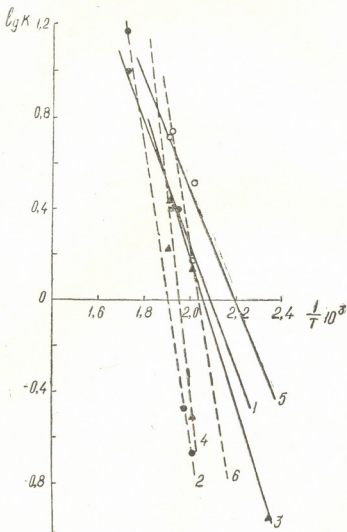


Рис. 5. Зависимость логарифмов скорости отверждения от обратной абсолютной температуры в вакууме для метилолпроизводных: 4,4'-(2-норборнилиден)дифенола (1,2), 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) дифенола (3,4), 4,4'-(декагидро-1,4,5,8-диметилен-нафт-2-илиден) дифенола (5,6) (- - - при потере в весе 10%; — при потере в весе 15%)

Отверждение данных образцов при потерях в весе 15% происходит со значительным возрастанием энергии активации. Полученные нами результаты хорошо согласуются с данными литературы [2, 3].

Энергии активации термического отверждения метилолпроизводных бисфенолов порборнанового типа

Метилолпроизводные бисфенолов	Энергии активации термического отверждения, ккал/моль, при потерях в весе			
	10%		15%	
	в вакууме	на воздухе	в вакууме	на воздухе
1. 4.4'-(2-порборнилиден) дифенола	12,8	17	28,7	29,6
2. 4.4'-(гексагидро-4.7-метилениндап-5-илиден) дифенола	14,5	18,7	34,0	27
3. 4.4'-(декагидро-1,4,5,8-диметиленнафт-2-илиден) дифенола	11,2	14,4	28,7	25,5

На глубоких стадиях термического превращения большое влияние на величину энергии активации, по-видимому, оказывает степень сшитости образца.

Институт физической и органической химии  
им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 8.X.1976

ბ. პაპავა, ს. აბნაძე, ვ. სარგაძე, ვ. შიტიკოვი, კ. ტისკარიშვილი

ნორბორნანის ტიპის ბისფენოლების მეთილოლწარმოებულების გამყარების პროცესის ზოგიერთი კინეტიკური კანონზომიერება იზოთერმულ პირობებში ვაკუუმში ( $10^{-5}$  მმ ვ. წყ. სვ.) და ჰაერზე  $120-250^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურულ ინტერვალში

### რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია ნორბორნანის ტიპის ბისფენოლების მეთილოლწარმოებულების თერმული გამყარების რეაქციის ზოგიერთი კინეტიკური კანონზომიერება იზოთერმულ პირობებში ვაკუუმში ( $10^{-5}$  მმ ვ. წყ. სვ.) და ჰაერზე  $120-250^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურულ ინტერვალში.

დადგენილია, რომ საკვლევი ობიექტების გამყარების პროცესი მიმდინარეობს პირველი რიგის რეაქციის კანონზომიერების შესაბამისად. ზოლო კინეტიკური მრუდები ხასიათდება მკაფიოდ გამოხატული ზღვრული ბუნებით.

ნაჩვენებია, რომ გამყარების პროცესის ზღვრული ხასიათის ძირითადი მიზეზია პოლიმერული ჯაჭვების ძვრადობის შემცირება გამოსავალი სტრუქტურების სივრცულში გადასვლის გამო.

თერმული გარდაქმნის საწყის სტადიაზე (10% წონ. დანაკარგი) დაბალმოლეკულური პროდუქტების ( $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ინტენსიური გამოყოფა განაპირობებს აქტივაციის ენერგიების შედარებით დაბალ მნიშვნელობას (11,2—14,8 კკალ/მოლ ვაკუუმში ან 14,4—18,7 კკალ/მოლ ჰაერზე).

დადგენილია, რომ თერმული გარდაქმნის ღრმა სტადიაზე (15% წონ. დანაკარგი) აქტივაციის ენერგიის სიდიდეზე, როგორც ჩანს, დიდ გავლენას



ახდენს ნიმუშის გაყვრის ხარისხი მოცემული ობიექტების გამყარების პროცესში. ცესი მიმდინარეობს აქტივაციის ენერგიის მნიშვნელოვანი გადიდებით (28,7—34,0 კკალ/მოლ ვაკუუმში ან 25,5—29,6 კკალ/მოლ ჰაერზე).

G. SH. PAPAVA, S. V. ABNEROVA, V. A. SERGEEV, V. K. SHITIKOV,  
P. D. TSISKARISHVILI

STUDIES OF SOME KINETIC REGULARITIES OF THE  
PROCESS OF SOLIDIFICATION OF METHYL DERIVATIVE  
BISPHENOLS OF NORBORANAN TYPE BY THE METHOD OF  
ISOTHERMAL THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Summary

Some kinetic regularities of the reaction of thermal solidification of methyl derivative bisphenols of norboran type were studied under isothermal conditions in the vacuum ( $10^{-5}$  Hg) and in the air in the temperature range from 120 to 250°C.

It is established that the process of solidification of the studied objects to the limiting degrees of transformation obeys regularities of the first order reaction and kinetic curves have clearly manifested limiting character.

The main reason of the limiting character of the solidification process is a decrease of mobility of polymer chains due to transformation of the original structures into spatial ones.

At initial stages of thermal transformation (at the loss of weight by 10%) intensive output of low molecular products ( $H_2O$ ,  $CH_2O$ ) causes relatively low values of activation energy (11,2—14,5 kcal/mole in the vacuum or 14.4—18,7 kcal/mole in the air).

At deep stages of thermal transformation (at the loss of weight by 15%) evidently the degree of sample joining greatly affects the value of activation energy and the process of solidification of given objects takes place with a considerable increase of activation energy (28,7 — 34,0 kcal/mole in the vacuum or 25,5—29,6 kcal/mole in the air).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Комарова Л. И. Канд. диссертация, ИНЭОС, М., 1968.
2. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров, Изд. «Мир», М., 1967.
3. Сергеев В. А. Докт. диссертация, ИНЭОС, М., 1970.



УДК 536.7/546.654

Л. Д. ЧАНТУРИШВИЛИ, А. А. НАДИРАДЗЕ, Г. Г. ГВЕЛЕСИАНИ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИВОЛЬФРАМАТОВ ЛАНТАНА

Применение редкоземельных элементов в качестве активаторов лазерных материалов [1—3], в частности, в вольфраматах кальция, стронция и т. д. резко увеличило число работ [4—15], посвященных изучению свойств соединений, образующихся между  $WO_3$  и  $Ln_2O_3$  ( $Ln$  — редкоземельный элемент). При этом наблюдается довольно заметное отставание по определению их термодинамических характеристик.

Система  $La_2O_3$ — $WO_3$  изучалась рядом авторов [10—15]. По последним данным [14, 15] между оксидом лантана и вольфрамовым ангидридом образуются следующие соединения:  $La_6WO_{12}$ ,  $La_{10}W_2O_{21}$ ,  $Ba_6W_2O_{15}$ ,  $La_2WO_6$ ,  $La_{14}W_8O_{45}$ ,  $La_2W_2O_9$ ,  $La_2(WO_4)_3$ ,  $La_3W_3O_{33}$ . При этом  $La_6WO_{12}$  ниже  $1740^\circ C$  разлагается на  $La_2O_3$  и  $La_{10}W_2O_{21}$ .

В настоящей работе методом э.д.с с твердым окисным электролитом исследованы термодинамические свойства оксивольфраматов лантана состава  $La_{10}W_2O_{21}$ ,  $La_6W_2O_{15}$  и  $\alpha-La_2WO_6$ \*. Указанные соединения были синтезированы из окиси лантана («La 0—3») и вольфрамового ангидрида («XЧ») по методу, предложенному в [11, 14, 15]. Содержание основных элементов в синтезированных вольфраматах незначительно отличается от их стехиометрического состава (таблица 1). Значения межплоскостных расстояний указанных соединений удовлетворительно совпадают с данными литературы [11, 14, 15].

Для проведения опытов составлены концентрационные относительно кислорода электрохимические ячейки:

- |  |     |
|--|-----|
| $Pt   La_2O_3, La_{10}W_2O_{21}, W   O^{2-}   Fe_{0,95}O, Fe   Pt,$                          | I   |
| $Pt   La_{10}W_2O_{21}, La_6W_2O_{15}, W   O^{2-}   Fe_{0,95}O, Fe   Pt,$                    | II  |
| $Pt   La_6W_2O_{15}, \alpha-La_2WO_6, W   O^{2-}   Fe_{0,95}O, Fe   Pt,$                     | III |
| $Pt   La_{10}W_2O_{21}, La_6W_2O_{15}, W   O^{2-}   La_6W_2O_{15}, \alpha-La_2WO_6, W   Pt.$ | IV  |

Твердым электролитом служил стабилизированный оксидами лантана или кальция  $ThO_2$  [16].

В зависимости от исследуемой ячейки (I, II, III), готовились таблетки измеряемых электродов из соответствующих веществ. Неизменность их фазового состава контролировалась рентгенофазовыми анализами до и после длительного ( $\sim 200$  ч) прокалывания при  $\sim 1100^\circ C$ . Полученные результаты подтвердили возможность применения ячеек I—IV для электрохимических измерений.

\* При  $1440^\circ C$   $La_2WO_6$  имеет обратимый фазовый переход  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  (15).



Эксперименты проводились на установке, аналогичной описанной в работе [17], в условиях вакуума  $2-6 \cdot 10^{-6}$  мм. рт. ст. Устойчивые значения э.д.с. в зависимости от температуры опыта и исследуемой ячейки

Таблица 1  
Химический состав соединений  $La_{10}W_2O_{21}$ ,  $La_6W_2O_{15}$   $\alpha-La_2WO_6$

Соединение	Содержание La и W, вес %			
	По стехиометрии		По данным хим. анализов	
	La	W	La	W
$La_{10}W_2O_{21}$	66,37	17,57	66,08	17,68
$La_7W_2O_{15}$	57,93	25,51	57,77	25,57
$\alpha-La_2WO_6$	49,82	32,97	50,31	32,12

ки, достигались в течение нескольких часов и характеризовались удовлетворительной воспроизводимостью точек, взятых при повышении и понижении температуры (рис. 1).

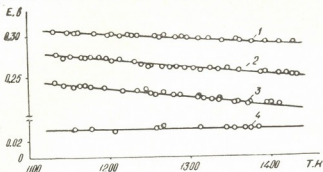


Рис. 1. Зависимость э. д. с. ячеек 1—4 от температуры

Экспериментальные результаты обработаны методом наименьших квадратов в линейном приближении

$$E (\pm t_{0,05} \cdot S_E) = a (\pm t_{0,05} \cdot \alpha) + b (\pm t_{0,05} \cdot \beta),$$

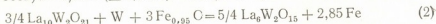
где  $t_{0,05}$  — критерий Стьюдента 95% вероятности;

$S_E$  — среднеквадратичная ошибка в измеренных значениях  $E$ ;  
 $\alpha$  и  $\beta$  — среднеквадратичные ошибки в коэффициентах  $a$  и  $b$ .

Для соответствующих токообразующих реакций ячеек I—IV получены уравнения:



$$E (\pm 0,0032) b = 0,3608 (\pm 0,0084) - 4,64 (\pm 0,65) \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1126-1416 K)$$



$$E (\pm 0,0037) b = 0,3693 (\pm 0,0096) - 8,54 (\pm 0,74) \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1134-1430 K)$$



$$E (\pm 0,0035) b = 0,3376 (\pm 0,0101) - 9,43 (\pm 0,81) \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1109-1395 K)$$



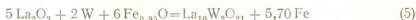
$$E (\pm 0,0036) b = 0,0318 (\pm 0,0168) + 0,171 (\pm 1,3) \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1157-1388 K).$$



Ячейка IV была составлена для контроля данных ячеек II—III этой целью для реакции (4), которая по существу представляет алгебраическую сумму реакций (2) и (3), были сопоставлены величины э.д.с., измеренные с помощью ячейки IV с одной стороны и ячеек II—III — с другой.

Тождественность полученных результатов позволила нам использовать в дальнейших расчетах функцию  $E=f(T)$  реакций (2) и (3).

Далее по закону Гесса для образования одного моля исследуемого вещества определяем  $E=f(T)$  для реакций:



$$E(\pm 0,0064) = 0,7216 (\pm 0,0168) - 9,28 (\pm 1,30) \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1126 - 1416 \text{ K})$$



$$E(\pm 0,0049) = 0,7284 (\pm 0,0126) - 12,40 (\pm 0,98) \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1134 - 1416 \text{ K})$$



$$E(\pm 0,0020) = 0,3553 (\pm 0,0054) - 7,28 (\pm 0,42) \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (1134 - 1395 \text{ K})$$

Используя зависимость  $\Delta G = -nFE$  и соответствующие уравнения  $E=f(T)$  для реакций (5)–(7) находим (1 кал=4,1840 дж):

$$\Delta G (\pm 890) \text{ кал} = -99850 (\pm 2320) + 12,83 (\pm 1,8) \cdot T \quad (1126 - 1416 \text{ K}) \quad (8)$$

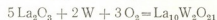
$$\Delta G (\pm 680) \text{ кал} = -100970 (\pm 1740) + 17,15 (\pm 1,35) \cdot T \quad (1134 - 1416 \text{ K}) \quad (9)$$

$$\Delta G (\pm 280) \text{ кал} = -49170 (\pm 750) + 10,07 (\pm 0,58) \cdot T \quad (1134 - 1395 \text{ K}) \quad (10)$$

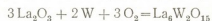
По уравнениям (8)–(10) и  $\Delta G_T$  реакции окисления железа ( $0,95 \text{Fe} + 0,5 \text{O}_2 = \text{Fe}_{0,95}\text{O}$ )

$$\Delta G (\pm 40) \text{ кал} = -63290 (\pm 260) + 15,75 (\pm 0,19) \cdot T \quad (1000 - 1600 \text{ K}) \quad [18]$$

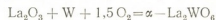
получены  $\Delta G=f(T)$  для следующих процессов:



$$\Delta G (\pm 920) \text{ кал} = -479690 (\pm 2790) + 107,33 (\pm 2,13) \cdot T \quad (1126 - 1416 \text{ K}) \quad (11)$$



$$\Delta G (\pm 720) \text{ кал} = -480530 (\pm 2340) + 111,65 (\pm 1,77) \cdot T \quad (1134 - 1416 \text{ K}) \quad (12)$$



$$\Delta G (\pm 300) \text{ кал} = -239040 (\pm 1080) + 57,32 (\pm 0,81) \cdot T \quad (1134 - 1395 \text{ K}). \quad (13)$$

Комбинируя уравнения (11)–(13) с температурной зависимостью  $\Delta G_T$  окисления лантана ( $2 \text{La} + 1,5 \text{O}_2 = \text{La}_2\text{O}_3$ )

$$\Delta G (\pm 450) \text{ кал} = -439024 (\pm 230) + 46,27 (\pm 0,57) \cdot T \quad (1193 - 1625 \text{ K})$$

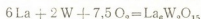
и вольфрама ( $\text{W} + 1,5 \text{O}_2 = \text{WO}_3$ )

$$\Delta G (\pm 820) \text{ кал} = -196340 (\pm 200) + 56,59 (\pm 0,6) \cdot T \quad (1050 - 1745 \text{ K}),$$

полученные нами по данным [19–22], для реакций образования исследуемых вольфраматов из простых веществ и оксидов, находим



$$\Delta G (\pm 2430) \text{ кал} = -2674810 (\pm 3020) + 338,68 (\pm 3,56) \cdot T \quad (1193 - 1416 \text{ K}) \quad (14)$$



$$\Delta G (\pm 1530) \text{ кал} = -1797600 (\pm 2440) + 250,46 (\pm 2,45) \cdot T \quad (1193 - 1416 \text{ K}) \quad (15)$$



$$\Delta G (\pm 540) \text{ კალ} = -678060 (\pm 1100) + 103,59 (\pm 0,98) \cdot T (1193 - 1395 \text{ K}) \quad (16)$$



$$\Delta G (\pm 1880) \text{ კალ} = -87010 (\pm 2820) - 5,85 (\pm 2,44) \cdot T (1126 - 1416 \text{ K}) \quad (17)$$



$$\Delta G (\pm 1790) \text{ კალ} = -87850 (\pm 2370) - 2,13 (\pm 2,14) \cdot T (1134 - 1416 \text{ K}) \quad (18)$$



$$\Delta G (\pm 880) \text{ კალ} = -42700 (\pm 1110) + 0,73 (\pm 1,01) \cdot T (1134 - 1395 \text{ K}). \quad (19)$$

Для случая  $\Delta C_p = 0$ , рассчитаны стандартная энтальпия образования  $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ ,  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ ,  $\alpha - \text{La}_2\text{WO}_6$  из оксидов и их стандартная энтропия, которые соответственно равны:  $87,0 \pm 2,8$ ;  $87,9 \pm 2,4$ ;  $42,7 \pm 1,1$  ккал/моль;  $182,6 \pm 3,2$ ;  $125,5 \pm 2,7$ ;  $49,3 \pm 1,3$  кал/град·моль.

Институт металлургии АН СССР  
им. 50-летия СССР

Поступило 29.X.1976

ლ. მანათიანი, ა. ნადირაძე, ზ. ზაქარაიანი

ლანთანის ოქსიდოლფტორატების თერმოდინამიური თვისებების გამოკვლევა

რეზიუმე

ე. მ. დ. მეთოდით მყარი ქანგბადოვანი ელექტროლიტების გამოყენებით შესწავლილია ლანთანის ოქსიდოლფტორატების  $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ ,  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ -სა და  $\alpha - \text{La}_2\text{WO}_6$ -ის თერმოდინამიური თვისებები.

ამ მიზნით შედგენილია ქანგბადის მიმართ კონცენტრაციული ელექტროქიმიური ელემენტები, რომლებშიც შესაძარებელ ელექტროდათ გამოყენებულია რკინის მყარი ხსნარი ვიუსტიტში ( $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ ,  $\text{Fe}$ ), ხოლო გასაზომ ელექტროდათ კი — ლანთანის შესაბამისი ოქსიდოლფტორატებისა და ვოლფტორამის მექანიკური ნარევი. ამ ელემენტების ე. მ. დ. გაზომილია ვაკუუმში ( $2 \div 6 \times 10^{-6}$  მმ ვ. წ. სვ.) და  $1109 - 1430 \text{ K}$  ტემპერატურულ ინტერვალში. ცდის შედეგები დამუშავებულია უმცირეს კვადრატთა მეთოდით და შესწავლილ ელემენტებში დენის წარმოქმნელი რეაქციებისათვის გამოისახებიან განტოლებებით

$$E (\pm 0,0032)_3 = 0,3608 (\pm 0,0084) - 4,64 (\pm 0,65) \cdot 10^{-5} \cdot T$$

$$E (\pm 0,0037)_3 = 0,3693 (\pm 0,0096) - 8,54 (\pm 0,74) \cdot 10^{-5} \cdot T$$

$$E (\pm 0,0035)_3 = 0,3376 (\pm 0,0101) - 9,43 (\pm 0,81) \cdot 10^{-5} \cdot T.$$

ამ განტოლებებისა და  $\Delta G = -nFE$  დამოკიდებულებების გამოყენებით, აგრეთვე სათანადო გადათვლების განხორციელების გზით გამოყვანილია მარტივი ნივთიერებებისა და ქანგეულებისაგან  $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ ,  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ ,  $\alpha - \text{La}_2\text{WO}_6$  მიღების თავისუფალი ენერჯიის ( $\Delta G_f$ ) ტემპერატურისაგან ცვალებადობის განტოლებები.

მიღებული შედეგებიდან გამომდინარე,  $\Delta C_p = 0$  მიაზღობით, შეფასებულია ქანგეულებისაგან ლანთანის ოქსიდოლფტორატების წარმოქმნის სტან-

დარტული ენთალპიები და გათვლილია მჭი სტანდარტული ენტროპიები  
 $S_{298}^{\circ}(\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}) = 182,6 \pm 3,2$ ;  $S_{298}^{\circ}(\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}) = 125,5 \pm 2,7$ ;  $S_{298}^{\circ}(\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6) = 49,3 \pm 1,3$  კალ/გრად.მოლი.

L. D. CHANTURISHVILI, A. A. NADIRADZE, G. G. GVELESIANI

## STUDIES OF THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF LANTHANUM OXYTUNGSTATES

### Summary

Thermodynamical properties of lanthanum oxytungstates of the composition  $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ ;  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$  and  $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$  were studied using the e. m. f. method with a solid oxide electrolyte.

Concentration electrochemical cells were constructed, containing solid solution of iron in vestit ( $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ , Fe) as an electrode of comparison, while a mechanical mixture of the corresponding lanthanum oxytungstates with tungsten served as measured electrodes. E. m. f. of these cells were measured under the conditions of the vacuum ( $2-6 \times 10^{-6}$  Hg) in the temperature range from 1109 to 1430K. The experimental results were treated using the least-square method and they are described, for current producing reactions of the studied cells by the following equations:

$$E (\pm 0.0032) = 0.3608 (\pm 0.0084) - 4.64 (\pm 0.65) \times 10^{-5} T$$

$$E (\pm 0.0037) = 0.3693 (\pm 0.0096) - 8.54 (\pm 0.74) \times 10^{-5} T$$

$$E (\pm 0.0035) = 0.3376 (\pm 0.0101) - 9.43 (\pm 0.81) \times 10^{-5} T$$

Having used the dependence  $\Delta G = -nFE$  and having made the corresponding recalculations the equations of temperature dependence  $\Delta G_T$  were derived for the formation  $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ ,  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$  and  $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$  from simple substances and oxides.

On the basis of the obtained results, in the approximation  $\Delta C_p = 0$ , the standard enthalpy of lanthanum oxytungstate formation from oxides was estimated and their standard entropy was calculated  $S_{298}^{\circ}(\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}) = 182.6 \pm 3.2$ ;  $S_{298}^{\circ}(\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}) = 125.5 \pm 2.7$ ;  $S_{298}^{\circ}(\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6) = 49.3 \pm 1.3$  cal/degree.mole.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Jonson L. F. J. Appl. Phys., 34, № 4, 897 (1963).
2. Görlich, P., Karras H., Kottig G., Lehman R. Phys. stat. sol., 6, № 2, 277 (1964).
3. Коган Б. И., Костыгов А. С. Цветные металлы, № 1, 91 (1967).
4. Borchardt H. J. Inorgan. Chem., 2, № 1, 170 (1963).
5. Borchardt H. J., J. Chem. Phys., 39, № 3, 504 (1963).
6. Nassau K., Levinstein H. G., Loiacano J. M. J. Amer. cer. Soc., 47, № 7, 363 (1964).
7. Амосов В. М., Трунов В. К., Ковба Л. М. Вестник Московского унив. сер. II, химия, № 4, 23 (1965).



8. Chang L. L. Y., Phillips B. *Inorganic Chemistry*, 3, № 12, 1792 (1966).
  9. Роде Е. Я., Карпов В. Н. *Изв. АН СССР, Неорганические материалы*, 2, № 4, 683 (1966).
  10. Тюшевская Г. И., Афонский Н. С., Спицын В. И. *ДАН СССР, серия химич.*, 170, № 4, 859 (1966).
  11. Иванова М. М., Балагина Г. М., Роде Е. Я. *Изв. АН СССР, Неорганические материалы*, 6, № 5, 914 (1970).
  12. Foex M., *Bull. Soc. Chim. France*, № 10, 3696 (1967).
  13. Иванова М. М., Резник Е. М. *Изв. АН СССР, Неорганические материалы*, 8, № 5, 981 (1972).
  14. Yoshimura M., Rouanet A., Sibieude F. *High Temperatures-High Pressures*, 7, № 2, 227 (1975).
  15. Yoshimura M., Rouanet A. *Mater. Res. Bull.* 11, № 2, 151 (1976).
  16. Левицкий В. А. *Сб. научных студенческих работ. Изд. Московского университета* (1962).
  17. Резухина Т. Н., Лаврентьев В. И., Левицкий В. А., Кузнецов Ф. А. *Ж. физ. химии*, 35, № 6, 1367 (1961).
  18. Васильева И. А., Мудрецова С. И., Корнилов А. И. *Ж. физ. химии*, 43, № 12, (1969).
  19. Наумов Т. В., Рыженко Б. Н., Ходоковский И. А. *Справочник термодинамических величин*, Москва, Атомиздат, (1971).
  20. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Кузнецов Ф. А., Лаврентьев В. И., Ломов А. Л. *Химическая термодинамика в цветной металлургии*, т. VII, М., Металлургия (1975).
  21. Киреев В. А. *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций*, Изд. Химия (1975).
  22. Kubaschewski O., Evans E., Alcock C. *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London (1967).
-



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183:547.212:665.582

В. М. ПАВЛИАШВИЛИ, Л. Ш. МАЛКИН, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ,  
Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ

### АДСОРБЦИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ ВОДЫ ИЗ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И МАСЕЛ

Среди известных методов осушки органических жидкостей важное место занимает адсорбция воды цеолитами. Ассортимент промышленных цеолитных адсорбентов молекулярноситового действия все время расширяется как за счет синтеза новых типов и форм кристаллических цеолитов, так и за счет создания формованных структур с помощью различных, в том числе и сорбционноактивных связующих.

Значительный интерес для промышленности представляет использование природного цеолита — клиноптилолита различных месторождений Грузинской ССР, Закарпатья, Азербайджанской ССР и др. [1]. Исследования клиноптилолита как адсорбента в настоящее время интенсивно развиваются применительно к осушке газов. Однако, несомненно, ввиду низкой стоимости, высокой механической прочности, стабильности адсорбционных свойств в сочетании с относительно высокой температурой регенерации природные цеолиты представляют значительный интерес для использования в жидкофазных адсорбционных процессах и прежде всего в процессах осушки.

С целью изучения процесса глубокой осушки жидкостей клиноптилолитом была поставлена задача исследования статистики, кинетики и динамики как на модельных, так и на важных для практики системах.

Одной из основных характеристик системы адсорбент-адсорбат является изотерма адсорбции, определяющая динамическую активность слоя. Известно [2—3], что при адсорбции воды из жидкостей синтетическими цеолитами равновесие в системе растворитель — вода — цеолит в статических условиях устанавливается в течение 2—7 недель. Это свидетельствует о малой скорости сорбционного процесса и создает затруднения для проведения экспериментальных исследований. Попытка использования данных по динамической адсорбции в неподвижном слое для вычисления равновесных соотношений между содержанием воды в жидкости и в цеолите, предпринятая в работе [3], в силу малой скорости процесса и его протекания в области несформировавшегося фронта сорбции, не привела к необходимым результатам.

Поэтому разработке быстрого и надежного метода определения статических характеристик цеолитных адсорбентов при сорбции воды из жидкостей было уделено значительное внимание. Исследование равновесной адсорбции воды проводили на установке, схема которой показана на рис. 1. Жидкость с известной начальной концентрацией воды заливалась в емкость 1, общий объем жидкости в системе 5 л. Из емкости 1 жидкость с помощью микронасоса типа НШ-3 прокачивали через адсорбционный фильтр 5, в котором между двумя металлическими сетками расположен слой исследуемого адсорбента. Конструкция фильтра выполнена так, что при диаметре 2 см длину слоя можно из-

менять от 0,5 до 20 см. Расход жидкости через фильтр поддерживали постоянным  $Q=8$  л/мин. Емкость, трубопроводы и фильтр заключены в рубашку, по которой циркулирует термостатирующая жидкость. Система термостатирования позволяла проводить исследования в интервале температур от 15 до 100°C.

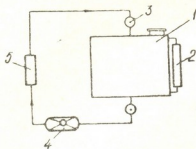


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки для исследования равновесной адсорбции. 1 — емкость для растворителя; 2 — указатель уровня жидкости; 3 — фторкаучуковая пробка; 4 — насос; 5 — адсорбционный фильтр

В качестве адсорбентов использовали клиноптилолиты Грузинской ССР (Дзевги) и Закарпатья\* и для сравнения — промышленные цеолиты NaA (МРТУ 6—01—567—63) и NaA—2КТ (ТУ—38—101—468—74). Были изучены следующие растворители: изопропиловый спирт, толуол, фреоновые минеральные и синтетические масла ХФ12 — 18, ХФ22с—16 (ГОСТ 5546—66). Концентрацию воды определяли методами Фишера [4], кулонометрического титрования [5, 6] или хроматографически [7]. Точность измерения методами Фишера и кулонометрического титрования была практически одинакова и для диапазонов 2—10; 10—100; 100—200 и выше, ppm соответственно составляла: 6, 3, 1 и 0,5%. Хроматографический анализ обеспечивал точность около 10% отн. в области 2—10 ppm.

Опыты проводили следующим образом. Жидкость с известным начальным содержанием воды  $C_0$  при заданной температуре непрерывно прокачивали через фильтр, содержащий  $G$  граммов адсорбента с начальной концентрации воды  $a_0$ . Через каждые 12 часов отбирали пробы жидкости шприцем через самоуплотняющиеся фторкаучуковые пробки 3 и проводили определение концентрации воды. Опыт прекращали, если в течение 5 суток результаты определений жидкости совпадали в пределах воспроизводимости анализов (не менее 3—4 анализов для каждого фиксированного момента времени).

Для количественной оценки точности установления равновесия использовали  $t$ -критерий Стьюдента. При этом сравнивали средние арифметические значения концентраций воды для двух временных интервалов (по 2,5 суток) в пределах общего времени 5 суток. Расчет опытного значения  $t$ -критерия проводили по формуле

$$t_{\text{оп}} = \frac{|\bar{C}_1 - \bar{C}_2|}{\sqrt{S^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

и сравнивали его с табличным значением. Здесь  $\bar{C}_1$  и  $\bar{C}_2$  — средние значения концентраций на соответствующем отрезке времени;

$S^2 = \frac{S_1^2 f_1 + S_2^2 f_2}{f_1 + f_2}$  — среднее значение дисперсии;  $S_1^2, S_2^2$  — выборочные дисперсии;  $f_1, f_2$  — число степеней свободы;  $n_1, n_2$  — число наблюдений на соот-

\* Образец предоставлен Институтом коллоидной химии и химии воды АН УССР.





ветствующем интервале времени. Приводимые ниже результаты удовлетворяют уровню значимости  $P=0,05$ . Среднее арифметическое значение концентрации воды в течение 5 суток принимали за равновесное  $C^*$ . Соответствующую величину адсорбции  $a^*$  рассчитывали по формуле:

$$a^* = a_0 + \frac{W(C_0 - C^*)}{G} \text{ г/г}$$

где  $a_0$  — начальная концентрация воды в клиноптилолите ( $a_0 \approx 0$ ),  $W$  — масса жидкости в системе. Затем, не прекращая опыта в емкости 1, через пробку 3 вводили шприцем точно известное количество воды  $q$ , рассчитывали соответствующую концентрацию

$$C_{01} = C_0 + \frac{q}{W}$$

и продолжали измерение текущего содержания воды жидкости до установления при  $C_{01} > C$ , где  $C_{01}$  — текущая концентрация воды в определенный момент времени,  $C$  — текущая концентрация воды.

Таким образом, опыт продолжали до достижения предельной величины адсорбции  $a_\infty$ .

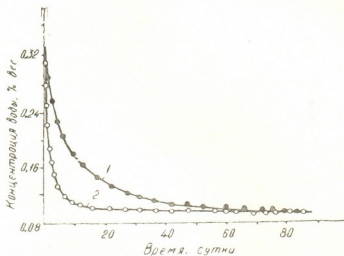


Рис. 2. Кинетика установления адсорбционного равновесия в системе изопропиловый спирт — вода — клиноптилолит.  $T=20^\circ\text{C}$ ; 1 — статический опыт; 2 — динамический опыт

На рис. 2, 3 приведены некоторые примеры полученных в опытах кинетических кривых, которые даны в сопоставлении с результатами согласно обычно принятой методике [2—3]. На рис. 2, 3 видно, что предлагаемая методика позволяет значительно ускорить получение равновесных данных при одинаковых размерах зерна и температуре. Результаты динамических опытов по определению равновесных значений  $C^*$  и  $a^*$  практически совпадают с результатами статических опытов.

На рис. 4 приведены некоторые из полученных изотерм адсорбции воды цеолитами.

Анализ результатов показывает, что клиноптилолиты примерно в 2 раза уступают синтетическим цеолитам, и прежде всего, цеолитам без связующего по величине предельной емкости, при этом клинопти-

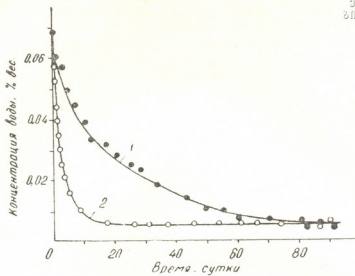


Рис. 3. Кинетика установления адсорбционного равновесия в системе масло ХФ—22с—16—вода—клиноптилолит.  $T=20^{\circ}\text{C}$ ; 1 — статический опыт; 2 — динамический опыт

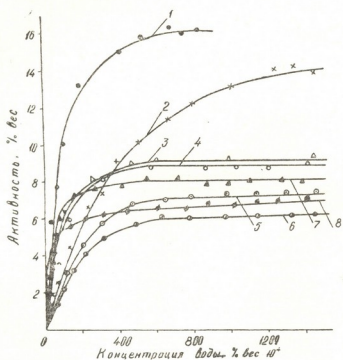


Рис. 4. Равновесная адсорбция воды из изопропилового спирта и масла ХФ—22с—16. Растворитель: 1, 2, 3, 4, 7, 8—масло ХФ—22с—16; 5, 6 — изопропиловый спирт. Адсорбент: 1, 7— $\text{NaAl}$  без связующего (ГрозНИИ); 2— $\text{NaAl}$  со связующим; 3, 5, 7, 8 — клиноптилолит (Грузинская ССР); 4, 6 — клиноптилолит (Закарпатье).  $T, ^{\circ}\text{C}$ : 1, 2, 3, 4, 5, 6 — 20; 7 — 60; 8—80



## ADSORPTION OF WATER BY CLINOPTILOLITE FROM SOLVENTS AND OILS

### Summary

Clinoptilolites from the Georgian SSR (Dzegvi) and Transcarpathia were used for deep drying of electrically insulating oils, freons and a number of organic solvents. Commercial zeolites of Type A were studied for comparison. Equilibrium characteristics of sorbents were obtained in the unit of closed type with the use of thermostated adsorption filter in the temperature range from 15 to 100°C. Water concentration in the liquid phase was determined by the methods of Fisher, Coulomb titration, chromatographically. The error of water concentration determination is not higher than 10% ref. Student's t-criterion was used for the quantitative estimate of the accuracy of equilibrium establishment.

The analysis of the results has shown that clinoptilolite from the Georgian deposit (Dzegvi) has a greater limiting capacity by water than that from the Transcarpathian deposit, but is worse than zeolites of Type A by the value of the limiting capacity. Experimental data show that clinoptilolites can provide water absorption from fluids even in the range of microconcentration and can be recommended for the processes of fine technological drying.

It has been shown that the curvature of the isotherm in the range of small equilibrium concentrations is increased with rising temperature, but the limiting capacity of clinoptilolite by water is decreased. This phenomenon is explained as follows: temperature rise causes a decrease of binding energy of molecules among themselves and with solvent molecules.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В. Сб. Исследования синтетических и природных минеральных адсорбентов. Изд. Саратовского университета, 67—79, 1974.
2. Малкин Л. Ш., Колин В. Л., Кельцев Н. В., Самойленко В. И. Химия и технология топлив и масел, № 9, 22—23 (1970).
3. Юзефович В. И. Автореферат канд. диссерт., ВНИИНП, М., 1973.
4. Жукоторский С. Л., Малкин Л. Ш., Казинец В. И. Зав. лабор. № 1, 17 (1966).
5. Ничуговский Г. Ф., Малкин Л. Ш. Сб. Методы анализа и контроля в химической промышленности, НИИТЭХИМ, № 3, 8—9 (1969).
6. Малкин Л. Ш. Автореферат канд. диссерт., МХТИ, М., 1969.
7. Малкин Л. Ш., Филенко А. И., Колин В. Л. [6], № 3, 9—10 (1970).

УДК 669.782'74'891:536

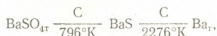
Т. А. ЧУБИНИДZE, А. Ю. АРСЕНИШВИЛИ, Ю. И. СУРОВОЙ, А. Л. ОКЛЕП

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВА КРЕМНИЙ-МАРГАНЕЦ-КАЛЬЦИЙ-БАРИЙ-АЛЮМИНИЙ- ТИТАН (КМКБаАТ)

В настоящей работе рассматриваются вопросы, связанные с термодинамической реакцией применительно к получению нового комплексного сплава кремний-марганец-кальций-барий-алюминий-титан (КМКБаАТ) в рудотермических электропечах углеводородным способом.

Восстановлению углеродом окислов элементов, входящих в сплав КМКБаАТ, в отдельности посвящены обстоятельные работы как расчетного, так и экспериментального характера.

Определенные нами превращения, происходящие при восстановлении сульфата бария углеродом\*, можно представить в виде схемы:



с образованием на второй стадии процесса газовой фазы, содержащей кроме  $\text{Ba}_r$ , также  $\text{CS}$ . Однако совместное восстановление указанных окислов углеродом протекает с участием довольно сложных промежуточных растворов и соединений. Поэтому, учитывая отсутствие литературных данных по протеканию восстановительных реакций в многокомпонентной системе  $\text{Si-Mn-Ca-Ba-Al-Ti-Fe-C-O}$ , была предпринята попытка провести термодинамический расчет в регулярном приближении.

Данные о химическом составе сплава КМКБаАТ, используемые в последующих расчетах, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав сплава КМКБаАТ

Элементы	Si	Mn	Ca	Ba	Al	Ti	Fe	C
Весовые %	49	16	6	6	5	5	12,7	0,3
Атомные %	63	10	5	2	7	4	8	1

В соответствии с термодинамической прочностью и механизмами восстановления в тройных системах  $\text{Me}(\text{Mn, Si, Ca, Ti, Al})-\text{C}-\text{O}$  и четверной системе  $\text{Ba}-\text{C}-\text{S}-\text{O}$ , для углеводородного процесса получения сплава КМКБаАТ, в основном, можно представить последовательное образование следующих металлических растворов:  $\text{Mn-Fe-C}$ ;  $\text{Si-Mn-Ti-Fe-C}$  и  $\text{Si-Mn-Ba-Al-Ti-Fe-C}$ .

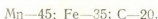
\* В применяемой при выплавке сплава КМКБаАТ баритовой руде барий находится в виде сульфата.

Учитывая образование незначительного количества шлакового расплава при углевосстановительном способе выплавки сплава КМКБвАТ (кратность шлака 0,10—0,15), принималось, что основная часть окислов восстанавливается из твердого состояния, и их активность равна единице. Активность компонентов металлической фазы вычисляли по формулам регулярных растворов [1—3].

### Система Mn—Fe—C—O

Состав металлического раствора Mn—Fe—C при восстановлении закиси марганца углеродом вычисляли путем пересчета содержания марганца и железа в сплаве КМКБвАТ на бинарную систему Mn—Fe, с последующим определением в ней средней растворимости углерода в температурном интервале 1200—1600°C по данным [4, 5].

Расчетный состав раствора содержит, (ат.%):



При этом коэффициент активности марганца характеризуется выражением:

$$\lg \gamma_{\text{Mn}} = -\frac{386}{T}.$$

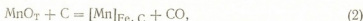
Изменение стандартного изобарного потенциала реакции восстановления закиси марганца углеродом



составляет

$$\Delta G_1^0 = 69300 - 41,38T \quad (1516 - 2000^\circ\text{K}) \quad [6].$$

При образовании углеродистого железо-марганцевого раствора, в соответствии с реакцией



$$\begin{aligned} \Delta G_2^0 &= \Delta G_1^0 + 4,576T \lg a_{\text{Mn}}^{\text{Mn—Fe—C}} = \\ &= 67354 - 41,97T \quad (1516 - 2000^\circ\text{K}). \end{aligned}$$

### Система Si—Mn—Ti—Fe—C—O

В процессе образования расплава Si—Mn—Ti—Fe—C в связи с восстановлением кремнезема содержание углерода в первичном растворе Mn—Fe—C будет быстро убывать. Поэтому, принимая во внимание, что содержание углерода в сплавах с кремнием при  $N_{\text{Si}} > 0,5$  достигает ничтожно малых значений, растворимость углерода в рассматриваемой системе определялась без учета влияния титана на изменение  $x_{\text{C}}$ , то-есть для железо-кремне-марганцевистых растворов [7].

Расчетный состав раствора содержит, (ат.%):



При этом температурные зависимости коэффициентов активностей кремния, марганца и титана составляют:

$$\lg \gamma_{\text{Si}} = -\frac{645}{T}; \lg \gamma_{\text{Mn}} = -\frac{6189}{T}; \lg \gamma_{\text{Ti}} = -\frac{6989}{T}.$$





Процесс восстановления кремнезема и двуокиси титана углеродом в данной системе может быть представлен реакцией:

$$0,5 \text{SiO}_2 + \text{C} = 0,5 [\text{Si}] + \text{CO} \quad (3)$$

$$\Delta G_3^0 = 83700 - 43,20T + 4,576T (0,5 \lg a_{\text{Si}}) =$$

$$= 82224 - 43,50T (1686 - 2000^\circ\text{K}) [6].$$

При вычислении  $\Delta G_4^0$  учитывалось, что жидкий кремнезем обладает очень высокой вязкостью, вследствие чего он рассматривался как твердое вещество, и справедливость значений  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  в уравнении  $\Delta G^0 = \Delta H - \Delta ST$  для составной реакции  $\text{Si}_{\text{ж}} + \text{O}_{2\text{г}} = \text{SiO}_{2\text{ж}}$  [6] допускалась в температурном интервале 1686–2000°K.

$$0,5 \text{TiO}_2 + \text{C} = 0,5 [\text{Ti}] + \text{CO} \quad (4)$$

$$\Delta G_4^0 = 85400 - 41,85T + 4,576T (0,5 \lg a_{\text{Ti}}) =$$

$$= 69409 - 44,88T (1940 - 2293^\circ\text{K}) [6].$$

При восстановлении  $\text{TiO}_2$  углеродом возможно образование карбида титана:

$$\text{TiO}_2 + 3\text{C} = \text{TiC} + 2\text{CO} \quad (5)$$

$$\Delta G_5^0 = 122700 - 78,46T (1500 - 1940^\circ\text{K}).$$

Известно, что характерной особенностью процессов восстановления в системе Si—C—O является образование SiO и SiC. Поэтому и в данной системе представляет интерес рассмотреть некоторые реакции с участием указанных промежуточных соединений, в частности, карбида кремния с закисью марганца и конденсированной монооксида кремния\* с углеродом и двуокисью титана.

С учетом фактического химического состава образующегося раствора эти реакции могут быть представлены в виде:

$$6,33 \text{SiC} + \text{MnO} = [6,33 \text{Si} + \text{Mn}] + 5,33\text{C} + \text{CO} \quad (6)$$

$$\Delta G_6^0 = 245931 - 96,61T + 4,576T (6,33 \lg a_{\text{Si}} +$$

$$+ \lg a_{\text{Mn}}) = 198927 - 105,64T (1686 - 2000^\circ\text{K}) [6].$$

$$\text{SiO}_{\text{конд.}} + \text{C} = [\text{Si}] + \text{CO} \quad (7)$$

$$\Delta G_7^0 = 84600 - 45,42T + 4,576T \lg a_{\text{Si}} =$$

$$= 81648 - 46,01T (1686 - 1848^\circ\text{K}) [6,8].$$

$$0,888 \text{SiO}_{\text{конд.}} + 0,056 \text{TiO}_2 + \text{C} = [0,888 \text{Si} + 0,056 \text{Ti}] + \text{CO} \quad (8)$$

$$\Delta G_8^0 = 84691 - 45,02T + 4,576T (0,888 \lg a_{\text{Si}} + 0,056 \lg a_{\text{Ti}}) =$$

$$= 80279 - 45,89T (1940 - 2000^\circ\text{K}) [6].$$

\* Процессы с участием  $\text{SiO}_x$  не рассматривались, так как предполагалось, что при температурах ее существования (выше 1848°K [8]), она получает преимущественное развитие, обусловленное не только термодинамическими, но и кинетическими условиями.



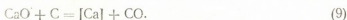
Восстановление окислов кальция, алюминия и сульфида бария приводит к образованию металлического раствора, который должен соответствовать конечному химическому составу сплава КМКБаАТ.

Температурные зависимости коэффициентов активностей кремния, марганца, кальция, бария, алюминия и титана для сплава указанного состава определяются выражениями:

$$\lg \gamma_{\text{Si}} = -\frac{1133}{T}; \lg \gamma_{\text{Mn}} = -\frac{5004}{T}; \lg \gamma_{\text{Ca}} = -\frac{4498}{T};$$

$$\lg \gamma_{\text{Ba}} = -\frac{5745}{T}; \lg \gamma_{\text{Al}} = -\frac{528}{T}; \lg \gamma_{\text{Ti}} = -\frac{6077}{T}.$$

Окись кальция и сульфид бария восстанавливаются по реакциям:



$$\Delta G_9^0 = 124650 - 45,94T + 4,576T \lg a_{\text{Ca}} =$$

$$= 104067 - 51,89T \quad (1500 - 1765^\circ\text{K}) \quad [6].$$

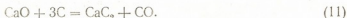


$$\Delta G_{10}^0 = 127809 - 45,23T + 4,576T \lg a_{\text{Ba}} =$$

$$= 101520 - 53,01T \quad (983 - 1910^\circ\text{K}).$$

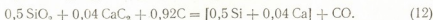
Значения изобарных потенциалов реакций (9) и (10) при температурах превращений  $\text{Ca}_\text{ж} \rightarrow \text{Ca}_\text{т}$  и  $\text{Ba}_\text{ж} \rightarrow \text{Ba}_\text{т}$  (соответственно 1765—1910°K), составляют +12481 и +271 кал/моль. Следовательно, непосредственное восстановление CaO и BaS углеродом с получением их в жидком состоянии происходит не будет.

Более вероятен процесс восстановления кальция до его карбида



$$\Delta G_{11}^0 = 109750 - 51,81T \quad [6].$$

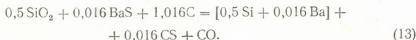
с последующим разрушением  $\text{CaC}_2$  кремнеземом:



$$\Delta G_{12}^0 = 84291 - 42,97T + 4,576T (0,5 \lg a_{\text{Si}} + 0,04 \lg a_{\text{Ca}}) =$$

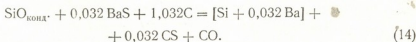
$$= 80876 - 43,67T \quad (1686 - 1765^\circ\text{K}) \quad [6].$$

Рассмотрим взаимодействия BaS с кремнеземом и



$$\Delta G_{13}^0 = 85728 - 43,91T + 4,576T (0,5 \lg a_{\text{Si}} +$$

$$+ 0,016 \lg a_{\text{Ba}}) = 82716 - 44,49T \quad (1686 - 1910^\circ\text{K}) \quad [6, 9].$$





$$\Delta G_{14}^0 = 88657 - 48,86T (\lg a_{Si} + 0,032 \lg a_{Ba}) =$$

$$= 82631 - 48,03T (1686 - 1910^\circ K) [6,9].$$



$$\Delta G_{15}^0 = 85782 - 44,97T + 4,576T (\lg a_{Si} + 0,08 \lg a_{Ca}) =$$

$$= 78951 - 46,37T (1686 - 1765^\circ K) [6].$$

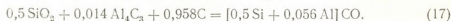
Наряду с кальцием и барием, одним из трудновосстанавливаемых элементов является алюминий. Процесс восстановления окиси алюминия углеродом требует высоких температур и протекает ступенчато, через оксикариды до карбида  $Al_4C_3$ . Однако известно, что в присутствии кремнезема протекание процесса облегчается за счет образования силицидов алюминия.

Взаимодействие кремне-кислородных соединений и карбида кремния с  $Al_2O_3$  и  $Al_4C_3$  может происходить по следующим реакциям:



$$\Delta G_{16}^0 = 85388 - 43,40T + 4,576T (0,461 \lg a_{Si} + 0,052 \lg a_{Al}) =$$

$$= 82872 - 44,09T (1686 - 2000^\circ K) [6].$$



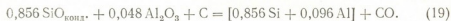
$$\Delta G_{17}^0 = 84277 - 43,27T + 4,576T (0,5 \lg a_{Si} + 0,056 \lg a_{Al}) =$$

$$= 81550 - 44,02T (1686 - 2000^\circ K) [6].$$



$$\Delta G_{18}^0 = 269743 - 99,05T + 4,576T (6,0 \lg a_{Si} + 0,666 \lg a_{Al}) =$$

$$= 237026 - 108,04T (1686 - 2000^\circ K) [6].$$



$$\Delta G_{19}^0 = 87608 - 45,48T + 4,576T (0,856 \lg a_{Si} + 0,096 \lg a_{Al}) =$$

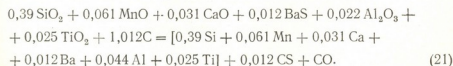
$$= 82938 - 46,76T (1686 - 1848^\circ K) [6,8].$$



$$\Delta G_{20}^0 = 85754 - 45,57T + 4,576T (\lg a_{Si} + 0,112 \lg a_{Al}) =$$

$$= 80298 - 47,08T (1686 - 1848^\circ K) [6,8].$$

Суммарная реакция совместного восстановления  $MnO$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  и  $BaS$  углеродом при получении сплава КМКБат может быть представлена в виде уравнения:



$$\Delta G_{21}^0 = 86134 - 43,30T + 4,576T (0,39 \lg a_{Si} + 0,061 \lg a_{Mn} +$$

$$+ 0,031 \lg a_{Ca} + 0,012 \lg a_{Ba} + 0,044 \lg a_{Al} +$$

$$+ 0,025 \lg a_{Ti}) = 80961 - 44,60T (1686 - 2000^\circ K) [6,9].$$



Термодинамический анализ изменений изобарных потенциалов рассмотренных реакций от температуры позволяет считать, что в интервале 1500—1700°K восстановлению подвергается лишь закись марганца с формированием расплава Mn—Fe—C. Однако, также следует учитывать возможность получения карбида титана, образующегося в соответствии с реакцией (5) при температуре 1564°K.

Дальнейшие превращения происходят при температурах 1700—1848°K и, в основном, связаны с наличием конденсированной монооксида кремния, взаимодействующей с карбидами кальция, алюминия и сульфидом бария, что приводит к образованию раствора Si—Mn—Ca—Ba—Al—Ti—Fe—C.

В интервале 1848—1940°K, наряду с взаимодействиями с участием газообразной монооксида кремния, получающих преимущественное развитие, существенное значение приобретают реакции (3, 13 и 16) восстановления кремнезема, сульфида бария и окиси алюминия углеродом.

Особый интерес представляют реакции (6, 12, 17 и 18) разрушения карбидов кремния, кальция и алюминия. Реакция (17) может быть легко осуществлена, а взаимодействие (6) не получит достаточного развития, так как его протекание будет опережать процесс (2). Также термодинамически маловероятно разрушение карбида кремния окисью алюминия. Отсюда следует, что разрушение SiC, главным образом, происходит газообразной SiO.

Учитывая, что при температуре 765°K кальций переходит в газообразное состояние, наиболее вероятный механизм разрушения CaC<sub>2</sub> можно представить следующей схемой:



В отличие от восстановления кальция, при температурах 1860—1910°K возможно получение жидкого бария (в соответствии с реакцией 13) с последующим образованием его силицидов.

Таким образом, в результате термодинамического расчета, проведенного в регулярном приближении, рассмотрены основные превращения, происходящие при восстановлении углеродом окислов кремния, марганца, кальция, алюминия, титана и сульфида бария, определены температурные условия их протекания, установлена возможность осуществления углевосстановительного процесса получения сплава КМКBaAT в рудотермических электропечах.

Институт металлургии  
им. 50-летия СССР АН ГССР,  
Центральный научно-исследовательский институт  
черной металлургии

Поступило 29.VII.1976

თ. ჩუბინიძე, ა. არსენიშვილი, ი. სუროვი, ა. რაჭვი

კაუბად-მანგანუმ-კალციუმ-ბარიუმ-ალუმინ-ტიტანის (კმკბატ) შენადნობის  
ბილდის თერმოდინამიკური ანალიზი

რეზიუმე

ჩატარებულია ახალი კომპლექსური შენადნობის კაუბად-მანგანუმ-კალციუმ-ბარიუმ-ალუმინ-ტიტანის (კმკბატ) გამოდნობის პროცესის თერმოდინამიკური გაანგარიშება.



შენადნობის შედგენილობა (წონ. %): Si—49; Mn—16; Ca—6; Ba—6; Al—12,7; Fe—12,7; C—0,3.

ამჟამად შენადნობის მიღებისას ნახშირ-აღმდგენადი პროცესით სამ და ოთხმაგ სისტემებში (Mn, Si, Ti, Al, Ca)—C—O; Ba—C—S—O. თერმოდინამიკური სიმტკიცისა და აღდგენის მექანიზმების შესაბამისად წარმოდგენილია ლითონური ხსნარების თანმიმდევრული წარმოქმნა: Mn—Fe—C; Si—Mn—Ti—Fe—C; Si—Mn—Ca—Ba—Al—Ti—Fe—C, რომლებშიაც რეგულარული მახლოებით გამოთვლილია Mn, Si, Ti, Ca, Ba და Al აქტივობა.

განხილულია ძირითადი გარდაქმნები და განსაზღვრულია ამ სისტემებში ნახშირ-აღმდგენელი რეაქციების მიმდინარეობის ტემპერატურული პირობები. დადგენილია, რომ 1500—1700°K ტემპერატურულ ინტერვალში აღდგება მხოლოდ მანგანუმის ქვეყანა Mn—Fe—C ხსნარის სახით. ამ პირობებში შესაძლოა ტიტანის კარბიდების წარმოქმნაც.

გარდაქმნები 1700—1800°K დროს ძირითადად დაკავშირებულია კონდენსირებული SiO-ის არსებობასთან და მის ურთიერთქმედების უნართან კალციუმისა და ალუმინის კარბიდებსა და ბარიუმის სულფიდთან.

1648—1940° K ტემპერატურულ ინტერვალში SiO<sub>2</sub>-ის ურთიერთქმედების რეაქციასთან ერთად, რაც უპირატესად ვითარდება საკმაო ინტენსივობით, მიმდინარეობს SiO<sub>2</sub>, BaS და Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ნახშირბადით აღდგენის რეაქციებზე.

ამჟამად შენადნობის ელემენტების უანგბად შემცველი ნაერთების ნახშირბადით ერთობლივი აღდგენის თეორიული საწყისი ტემპერატურა შეადგენს 1815 K.

T. A. CHUBINIDZE, A. YU. ARSENISHVILI, YU. N. SUROVOI, A. L. OKLEI

THERMODYNAMICAL ANALYSIS OF PRODUCTION OF AN ALLOY SILICON-MANGANESE-CALCIUM-BARIUM-ALUMINIUM-TITANIUM (SMCBAAT)

Summary

Thermodynamical calculations of the process of a new complex alloy silicon-manganese-calcium-barium-aluminium-titanium (SMCBAAT) smelting is given. The alloy has the following composition (weight%): 49Si, 16Mn, 6Ca, 6Ba, 5Al, 5Ti, 12,7Fe, 0,3C.

According to thermodynamical strength and mechanisms of reduction in triple systems Me (Mn, Si, Ti, Al, Ca)—C—O and in a fourfold system Ba—C—S—O, there is given, for a carbon reducing process of SMCBAAT alloy production the successive formation of metal solutions Mn—Fe—C; Si—Mn—Ti—Fe—C and Si—Mn—Ca—Ba—Al—Ti—Fe—C in which the activities of Mn, Si, Ti, Ca, Ba and Al are calculated in a regular approximation.

The main transformations are considered and temperature conditions of carbon reducing reactions in these systems are determined.

It is established that in the range 1500 to 1700°K only manganese protoxide is reduced with formation of a solution: Mn—Fe—C; titanium carbide can be also obtained.

Transformations at 1700 to 1848°K are, in the main, connected with the presence of condensed SiO, interacting with carbides of calcium, strontium and barium sulphides.

In the range 1848 to 1940°K, in addition to interactions with SiO<sub>2</sub> participation, predominantly developed, reactions of reduction of SiO<sub>2</sub>, BaS and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by carbon become important.

ЉЉЉЉЉЉЉЉ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бурyleв Б. П. Известия ВУЗов, ЧМ, № 25 (1963).
  2. Чуфаров Г. И., Мень А. Н. и др. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. Изд-во «Металлургия», с. 265, 1970.
  3. Кунин Л. Л., Головин А. М., Суровой Ю. Н. и др. Проблемы дегазации металлов. Изд-во «Наука», М., с. 58—62, 1972.
  4. Гельд П. В., Баум Б. А., Петрушевский М. С. Расплавы ферросплавного производства. Изд-во «Металлургия», с. 202, 1973.
  5. Turkdogan E. T., J. Iron and Steel Inst., v. 182, 274, 1956.
  6. Эллот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. Изд-во «Металлургия», с. 206—208, 1969.
  7. Гельд П. В., Есин О. А. Процессы высокотемпературного восстановления. Металлургиздат, с. 414, 1957.
  8. Гасик М. И., Емлин Б. И., Климович Н. С. и др. Электроплавка алюмосиликатов. Изд-во «Металлургия», с. 75—84, 1971.
  9. Владимиров Л. П. Термодинамические расчеты равновесий металлургических реакций. Изд-во «Металлургия», ст. 58—62, 1970.
-





## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.039.332

Н. А. ГИОРГАДЗЕ, Г. Л. ПАРЦАХАШВИЛИ, В. А. КАМИНСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ПАРАЛЛЕЛЬНО СОЕДИНЕННЫХ  
ДИСТИЛЛЯЦИОННЫХ КОЛОНН

Одним из методов повышения эффективности и снижения величины высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) является проведение процессов дистилляции и химического изотопного обмена в пучках параллельных труб малого диаметра [1]. Однако при этом возникают трудности с равномерным распределением жидкости и газа между колоннами. Существующие конструкции распределителей орошения не могут обеспечить идеальной равномерности. Степень же допустимых отклонений в величинах потоков никем не изучалась. Неравномерность распределения газовых потоков обуславливается неоднородностями в засыпке насадки и различием гидродинамических сопротивлений колонн при их работе.

При неравномерном распределении потоков в каждой отдельной колонне из числа соединенных параллельно не соблюдается материальный баланс по потокам и компонентам, который остается в силе лишь для всего пучка в целом у колонн, работающих с недостатком жидкости по отношению к потоку пара, рабочая линия приближена к кривой равновесия, такая колонна работает как бы с отбором, вследствие чего на ее конце концентрация будет заметно снижаться. Заниженной окажется и общая концентрация вверх аппарата, получающаяся при усреднении концентраций по всем колоннам.

Эффект снижения концентрации при работе с неравномерным распределением потоков между колоннами особенно сильно будет проявляться в случае разделения смесей с близкими свойствами, в частности, изотопов из-за малой величины коэффициента разделения в близости кривой равновесия и диагонали.

Рассмотрим работу аппарата, состоящего из  $n$  параллельно соединенных колонн. Из общего испарителя в колонны поступают потоки газа  $G$  с концентрацией  $y_0$ . Концентрации в этих потоках на конце колонны обозначим через  $y_{hi}$ . Эти потоки конденсируются в общем конденсаторе, смешиваются и в виде жидкости с усредненной концентрацией  $x_h$  поступают сверху в колонны.

Очевидно,

$$x_h = \frac{\sum_{i=1}^n G_i y_{hi}}{\sum_{i=1}^n G_i} \quad (1)$$

При этом в колонны подается поток  $L_i$ .



Приращение концентрации на ступени, как известно, равно разности текущей и равновесной концентраций [2].

$$\frac{dx}{ds} = x - x_p, \quad (2)$$

$x_p$  в случаях малых коэффициентов обогащения можно представить в виде

$$x_p = y - \varepsilon y (1 - y). \quad (3)$$

Величина  $x$  может быть определена из уравнения рабочей линии, которая в нашем случае для  $i$ -ой колонны будет иметь вид:

$$G_i y_i - L_i x_i = G_i y_{hi} - L_i x_h. \quad (4)$$

Подставляя в (2) выражения для  $x_i$  и  $x_p$  из (3) и (4), получим:

$$\frac{dy_i}{ds} = -\frac{L_i}{G_i} \varepsilon y_i + \left[ 1 + \frac{L_i}{G_i} (1 - \varepsilon) \right] y_i + \frac{L_i}{G_i} x_h - y_{hi}. \quad (5)$$

Интегрируя это уравнение в пределах

$$y_0 \leq y \leq y_{hi}; \quad 0 \leq S \leq N,$$

получим зависимость между числом ступеней  $N$ , одинаковым для всех колонн, концентрациями на их концах и потоками.

$$N = -\frac{G_i}{\varepsilon L_i \Delta_i} \ln \frac{[2 y_{hi} - \psi_i + \Delta_i] [2 y_0 - \psi_i - \Delta_i]}{[2 y_{hi} - \psi_i - \Delta_i] [2 y_0 - \psi_i + \Delta_i]}, \quad (6)$$

где

$$\psi_i = 1 + \frac{G_i - L_i}{\varepsilon L_i}; \quad \Delta_i = \sqrt{\psi_i^2 - \frac{4}{\varepsilon} \left( \frac{G_i y_{hi}}{L_i} - x_h \right)}.$$

Отсюда легко получить выражение для  $y_0$ , необходимое для машинного расчета профиля концентраций в колоннах

$$y_0 = \frac{\psi_i}{2} + \frac{\Delta_i}{2} \frac{1 + \lambda}{1 - \lambda}, \quad (7)$$

где

$$\lambda = \frac{2 y_{hi} - \psi_i - \Delta_i}{2 y_{hi} - \psi_i + \Delta_i} \exp \left( \frac{\varepsilon N L_i \Delta_i}{G_i} \right).$$

В качестве примера для двух параллельно соединенных колонн была рассчитана зависимость концентраций  $y_{h1}$  и  $y_{h2}$  от разбалакса потоков  $L_1$  и  $L_2$ . Методика расчета заключалась в задании приближенных значений  $y'_{k1}$  и  $y'_{k2}$ , определении  $x'_k$  согласно (1) и вычислении  $y'_{01}$ ,  $y'_{02}$  по формуле (7). Подбор значений  $y'_{k1}$  и  $y'_{k2}$  продолжался до выполнения очевидного условия  $y'_{01} = y'_{02} = y_0$ .

После нахождения окончательных значений  $y_{h1}$  и  $y_{h2}$  по формуле

$$y_i = \frac{\psi_i}{2} + \frac{\Delta_i}{2} \frac{1 + \lambda}{1 - \lambda}, \quad (8)$$

где

$$\lambda = \frac{2 y_{hi} - \psi_i - \Delta_i}{2 y_{hi} - \psi_i + \Delta_i} \exp \left( \frac{\varepsilon S L_i \Delta_i}{G_i} \right),$$

рассчитывался профиль концентраций в колоннах.



На рис. 1 изображена зависимость усредненной концентрации  $\bar{x}_1$  и концентраций газового потока на конец и в середине первой колонны —  $y_{n1}$  и  $y_{c1}$  от степени разбаланса  $\frac{L_1 - \bar{L}}{\bar{L}}$ . Очевидно, что отрицательный разбаланс в первой колонне соответствует такой же величине положительного разбаланса во второй. Как видно из этого рисунка,

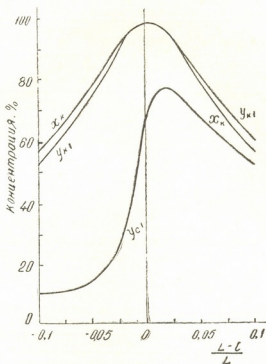


Рис. 1. Зависимость концентраций обогащаемого компонента разделяемой смеси в верхней части и в середине колонн от степени разбаланса.

разбаланс потоков приводит к существенному снижению суммарной концентрации вверху колонны. Особенно сильно влияет отрицательный разбаланс на концентрацию в середине колонны. Интересно, что при положительном разбалансе хотя концентрация в середине колонны сначала даже несколько увеличивается, суммарная концентрация на конце все равно падает из-за того, что в этом случае колонна работает с подпиткой сверху жидкостью с заниженной концентрацией.

Полученные выводы были также подтверждены экспериментально при дистилляции «смеси бензол-четырёххлористый углерод» в системе из двух параллельно соединенных колонн диаметром 26 мм и длиной 1,5 м, заполненных насадкой из отрезков треугольной спирали  $2,5 \times 2,0$  мм. Начальная концентрация составляла 10%  $CCl_4$ .

Обе колонны имели общий конденсатор и распределитель орошения с капиллярными трубками, позволявший варьировать степень разбаланса потоков жидкости. Потоки орошения измерялись внизу колонны при помощи калиброванных емкостей. Средний поток орошения определялся по суммарному количеству жидкости, стекающей из обеих колонн. Большое внимание уделялось одинаковости засыпки насадки в колонны, которая контролировалась по весу.

Результаты опытов приведены в таблице 1, из которой ясно видно, что даже при малой степени разбаланса усредненная концентрация вверху колонны заметно уменьшается, а концентрация в середине колонны настолько чувствительна к отрицательному разбалансу, что в ряде случаев снижается вплоть до исходной.

Таблица 1

Средний поток орошения, мл/мин	Разбаланс в I колонне $\frac{L_1 - \bar{L}}{\bar{L}}$	Концентрация $CCl_4$ , %		
		верх колонн $x_k$	середина колонн	
			$Y_{c1}$	$Y_{c2}$
20,0	0	88	60	60
	-0,011	71	16	64
	-0,016	62	15	49
	-0,025	52	15	44
	-0,055	49	12	42
	-0,122	34	10	34
	+0,068	48	42	10
	+0,115	39	37	10
	+0,170	32	28	10

Контрольный опыт, полностью исключаящий разбаланс по жидкости, проводился в условиях, когда каждая колонна была снабжена отдельным конденсатором.

Таблица 2

Влияние разбаланса потоков пара на концентрацию летучего компонента в колоннах раздельными конденсаторами

Поток орошения, мл/мин		Избыточное давление в середине колонны, мм вод. ст.		Концентрация $CCl_4$ , %				Условия работы колонн
$L_1$	$L_2$	$P_1$	$P_2$	в середине колонн		вверху колонн		
				$Y_{c1}$	$Y_{c2}$	$Y_{k1}$	$Y_{k2}$	
21,6	21,0	128	120	65	60	89	87	раздельно с объединением по паре средних узлов
				27	54	81	87	
13,6	13,5	64		56	54	88	88	раздельно с объединением по паре средних узлов
				24	51	83	88	

Исключение разбаланса по жидкости путем применения раздельных конденсаторов позволило изучить влияние разбаланса газовых потоков. С этой целью была предусмотрена возможность объединения средних точек колонн по паровой фазе. Несмотря на тщательность заправки насадки, перепады давления в колоннах все же незначительно различались, и пар протекал через средний узел в колонну с меньшим давлением. При этом в нижней части колонны, обладавшей большим перепадом давления, разбаланс становился отрицательным ( $L < G$ ), и концентрация в ее середине уменьшалась (таблица 2).

Результаты как теоретической, так и экспериментальной оценки показали, что при работе аппаратов из блока параллельных колонн в



случае малых коэффициентов обогащения недопустим даже незначительный разбаланс по потокам жидкости и газа. На всем своем протяжении колонны не должны объединяться по газовой фазе, а каждую из них необходимо снабжать отдельным конденсатором.

Институт стабильных изотопов

Поступило 11.VII.1976

ბ. გიორგაძე, გ. შარტახაშვილი, ვ. კამინსკი

პარალელურად შეერთებული სადისტილაციო სვეტების მუშაობა

რეზიუმე

შესწავლილია სითხისა და გაზის ნაკადების დისბალანსის მქონე პარალელურად შეერთებული სადისტილაციო სვეტების მუშაობა. მიღებულ მათემატიკურ დამოკიდებულებათა მეოხებით შესაძლებელია როგორც საშუალო კონცენტრაციის დადგენა დანადგარის ბოლოში, ასევე კონცენტრაციის პროფილი თითოეულ სვეტში.

ორი სვეტის მქონე მოდელის თეორიული და ექსპერიმენტული გამოკვლევით ნაჩვენებია, რომ მცირე გამდიდრების კოეფიციენტის მქონე ნარევების გაყოფისას, ბალანსის რამდენადმე დარღვევა იწვევს დანადგარის ეფექტურობის მნიშვნელოვან შემცირებას. განსაკუთრებით მკვეთრად ეცემა კონცენტრაცია სვეტის შუა ნაწილში ბალანსის უარყოფითი გადახრისას ანუ იმ შემთხვევაში, როცა სითხის ნაკადი უფრო მცირეა ვიდრე გაზისა. ზოგ შემთხვევაში ეს კონცენტრაცია თითქმის საწყის მნიშვნელობას ემთხვევა.

N. A. GIORGADZE, G. L. PARTSAKHASHVILI, V. A. KAMINSKI

STUDIES OF OPERATION OF CONNECTED IN PARALLEL DISTILLATION COLUMNS

Summary

Operation of connected in parallel distillation columns at a disbalance of liquid and gas flows, has been studied.

Equations are derived permitting to calculate the total concentration at the end of the apparatus as well as the concentration profile in each of the columns.

Using a model of two columns it has been shown both theoretically and experimentally that in the case of small enrichment factors even a small degree of disbalance leads to a considerable decrease of the apparatus efficiency. The concentration in the middle of the column is most sensitive to a negative disbalance (when  $L_1 < G_1$ ), in a number of cases it may be decreased down to the initial one.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Крель Э. Руководство по лабораторной ректификации, ИЛ, М., 1960.
2. Розен А. М. Теория разделения изотопов в колоннах, Атомиздат, М., 1960.

УДК 66.01

А. В. ШВАНГИРАДЗЕ, Ц. С. КУРЦХАЛНИЯ, Ч. З. АБУЛАДЗЕ, Р. Г. КАКАУРИДЗЕ

### ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТА И НИТРАТА АММОНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

В настоящей работе изучена возможность применения метода электродиализа с ионообменными мембранами с целью очистки сточных вод производства сульфата аммония и аммиачной селитры с одновременным концентрированием промышленнополезных солей.

Лабораторная электродиализная установка (рис. 1) состоит из основного (электроионитовый аппарат прокладочного типа и элект-

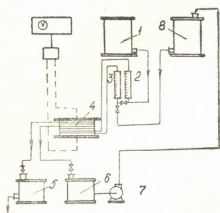


Рис. 1. Схема лабораторной электродиализной установки

рическая часть) и вспомогательного (стеклянные напорные склянки и ротаметры) блоков. Рабочая площадь мембраны равна 80 см<sup>2</sup>.

Сточная вода из напорной склянки 1 разделяется на два потока. Один из них через ротаметр 2 поступает в нижнюю часть электродиализатора 4 в очистительные камеры, другой—через ротаметр 3 — в концентрирующие камеры электродиализатора 4. Из очистительных камер вода выходит из верхней части электродиализатора и поступает в сборник 5. Из концентрирующих камер концентрат поступает в циркуляционный сборник 6, откуда, по мере надобности, с помощью насоса 7 поступает в напорную склянку 8.

Характеристика сточных вод производства сульфата аммония и аммиачной селитры приводится в табл. 1. Определения качественных показателей сточных вод проводились по известным методикам [1].

В процессе электродиализной очистки были применены ионитовые мембраны отечественного производства МК-40 и МА-40, физико-химические показатели которых практически не меняются при длительном контакте с исследуемыми средами (табл. 2).

Технологический режим очистки сточных вод и утилизации солей был разработан на модельных растворах, концентрация сульфата аммония или аммиачной селитры в которых составляла 1 г/л.

С целью выбора оптимальных условий процесса были проведены опыты при различных напряжениях и скоростях подачи рабочего раствора.

Результаты показали (рис. 2), что увеличение скорости подачи растворов от 2 до 5 л/час практически не меняет степень очистки.



Характеристика сточных вод производства сульфата аммония и аммиачной селитры до и после электролизной очистки



Сточные воды	pH	NH <sub>3</sub> свод. мг/л	NH <sub>3</sub> свобод. мг/л	NH <sub>3</sub> общ. мг/л	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> мг/л	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> мг/л	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> мг/л	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> мг/л	XCl <sub>2</sub> в % мг-экв/л	XCl <sub>2</sub> в % мг-экв/л
Производства сульфата аммония (исходная)	6,8	117,2	10,2	127,4	500	Нет	20,6	Нет	291	1,3
Производства сульфата аммония (после очистки)	7,0	0,05	Нет	Нет	0,013	Нет	2	Нет	5	0,08
Производства ам. селитры (исходная)	8,0	499,8	241,2	741,2	Нет	27,6	2000	1216	83,2	2,3
Производства ам. селитры (после очистки)	7,4	0,1	Нет	Нет	Нет	0,2	25	0,2	7	0,09

Таблица 2

Физико-химические показатели ионообменных мембран МК-40 и МА-40

Марка мембраны	Физико-химические показатели											
	Исходные				после 42-х дневного контакта со сточной водой производства сульфата аммония				после 42-х дневного контакта со сточной водой производства аммиачной селитры			
	ПОЕ <sup>1</sup> мг-экв г	набухаемость, %	Уд. электропроводность, ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	число переноса в 0,01,02N р-ре NaCl	ПОЕ, мг-экв г	набухаемость, %	Уд. электропроводность, ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	число переноса в 0,01,02 N р-ре NaCl	ПОЕ, мг-экв г	набухаемость, %	Уд. электропроводность, ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	число переноса в 0,01,02 N р-ре NaCl
МК-40	2,8	118	126	0,98	2,5	110	126	0,96	2,7	116	126	0,98
МА-40	3,8	128	443	0,95	3,2	128	400	0,95	3,5	120	440	0,95

1. Полная обменная емкость.

При скорости 10 л/час степень очистки растворов от сульфата и нитрата аммония резко снижается — на 37% и 33% соответственно. Оптимальной скоростью подачи раствора была принята 5 л/час.

Повышение напряжения от 100 до 260 вольт увеличивает степень очистки модельных растворов — от сульфата аммония на 43%, а от аммиачной селитры на 30% (рис. 2). Дальнейшее увеличение напряжения практически не влияет на степень очистки. При 260 вольтах степень очистки растворов находится в пределах 86—98% (рис. 2).

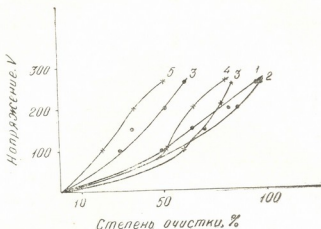


Рис. 2. Зависимость степени очистки растворов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  от напряжения. · — раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; x — раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . 1,4 — скорость подачи растворов 2 л/час. 2,5 — скорость подачи растворов 5 л/час. 3,6 — скорость подачи растворов 10 л/час

При выбранных оптимальных условиях были очищены сточные воды производства сульфата аммония и аммиачной селитры. Результаты приведены в табл. 1. Показатели сточных вод свидетельствуют о

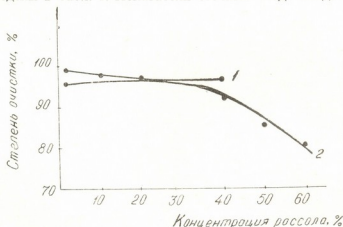


Рис. 3. Зависимость степени очистки растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  от концентрации рассола. 1—раствор сульфата аммония. 2—раствор аммиачной селитры

возможности их повторного применения в качестве технической воды [2].

Для установления предела концентрирования солей аммония в процессе электродиализной очистки соответствующих сточных вод при 162



выбранных оптимальных условиях было внесено изменение в метод проведения опыта: сточная вода из напорной склянки 1 (рис. 1) через ротаметр 2 поступает в очистительные камеры электродиализатора 4 и после выхода собирается в сборник 5. Из напорной склянки 8 рассол через ротаметр 3 поступает в концентрирующие камеры и собирается в сборник 6. О предельной концентрации рассола судили по изменению степени очистки сточных вод.

В качестве рассолов были использованы растворы сульфата аммония и аммиачной селитры различной концентрации. Так как концентрация основного раствора производства сульфата аммония не превышает 50%, то максимальная концентрация рассола при утилизации сульфата аммония была 40%.

Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что повышение концентрации сульфата аммония в рассоле от 1 до 40% снижает степень очистки сточной воды только на 2,0%.

В случае концентрирования аммиачной селитры повышение концентрации до 60% снижает степень очистки на 16%.

Следовательно, в условиях циркуляции рассола возможно концентрирование сульфата аммония и аммиачной селитры до 50—60% с одновременной очисткой соответствующих сточных вод на 80—90%.

Исходя из закономерности мембранных методов разделения смесей по сравнению с другими методами (ректификация, экстракция, выпаривание) [3] и экспериментальных результатов, очевидно целесообразность применения метода электродиализа с ионообменными мембранами для очистки сточных вод производства сульфата аммония и аммиачной селитры с целью повторного использования очищенной сточной воды и утилизации солей.

СКТБ НПО Лакохраспокрития

Поступило 20.IX.1976

ა. შვანდირაძე, ვ. კურცხალია, ჩ. აბულაძე, რ. აბაშურიძე

**გამდინარე წყლების გაწმენდა ელექტროდიალიზის მეთოდით იონგაცვლითი მემბრანების გამოყენებით**

**რეზიუმე**

ამონიუმის მარილების დანაკარგი წარმოებაში მინერალური სასუქების 1%-ს აღწევს, რაც ჩვენი რესპუბლიკის მასშტაბით ათეულ ათას ტონას შეადგენს და მწვავედ აყენებს გარემოს დაცვის პრობლემას.

აზოტოვანი სასუქების წარმოების გამდინარე წყლების გასუფთავებისა და მასში გახსნილი ამონიუმის მარილების რეგენერაციის მიზნით შესწავლილია ამ წყლების გაწმენდის შესაძლებლობა ელექტროდიალიზის მეთოდით იონგაცვლითი მემბრანების გამოყენებით.

ჩატარებულ კვლევათა შედეგად დადგენილია, რომ დემინერალიზაციის ელექტროდიალიზის მეთოდი იონგაცვლითი მემბრანების გამოყენებით მაკონცენტრირებელი ხსნარის ცირკულაციის პირობებში შესაძლებლობას იძლევა მოვახდინოთ ამონიუმსულფატისა და ამონიუმნიტრატის კონცენტრირება 50—60%-მდე. ერთდროულად ხდება შესაბამისი გამდინარე წყლების გაწმენდა იმ დონემდე, რომ მათი თვისებები აკმაყოფილებს ტექნიკური წყლისადმი წაყენებულ მოთხოვნებს და შესაძლებელია მისი გამოყენება ნებისმიერ ტექნოლოგიურ პროცესში.

## SEWAGE TREATMENT AT PRODUCTION OF AMMONIUM SULPHATE AND NITRATE USING THE METHOD OF ELECTRODIALYSIS WITH IONEXCHANGE MEMBRANES

### Summary

The present paper deals with the studies of possible application of the method of electro dialysis with ionexchange membranes for sewage treatment at production of ammonium nitrate with simultaneous concentrating of commercially useful salts.

Home made ionite membranes MK-40 and MA-40 were used during the process of electro dialysis treatment.

The technological regime of sewage treatment and utilization of salts has been worked out. It was established that at the chosen optimum conditions, i. e. at 260 volts and the rate of working solution supply of 5 l/hour drainage waters at ammonium sulphate and nitrate production are purified for 80-90%. Qualitative indices of the purified drainage waters show that they may be repeatedly used as circulating water.

The limit of ammonium salt concentrations was established in the process of electro dialysis, it is 50-60%.

Experimental results show the expediency of this method application. Under the conditions of brine circulation one can reach 50-60% concentration of ammonium sulphate and nitrate with simultaneous purification of the corresponding drainage waters for 80-90%.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М., «Химия», 37, 66-78, 1974.
2. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. М., «Химия», 232, 1975.
3. Технологические процессы с применением мембран. М., «Мир», 6, 1976



УДК 541.135.3

А. Ш. АВАЛИАНИ, О. Г. ЦИКЛАУРИ, О. Т. ЦИНЦАДЗЕ, Н. А. ГАСВИАНИ

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТАЛЬНЫХ ОТЛИВОК ОТ ПРИГАРА И КЕРАМИКИ В РАСПЛАВЕ ЩЕЛОЧЕЙ

Замена весьма трудоемких механических способов очистки литья от пригара и керамики на более производительные и безвредные химические и электрохимические методы следует считать насущной необходимостью [1].

Принципиальная возможность осуществления этих процессов известна, но практика показала, что в каждом отдельном случае необходимо проведение тщательного исследования с целью разработки конкретной технологической схемы — применительно к типу стали и составу формовочной массы, обуславливающей химическую природу пригара [2]. Немаловажное значение придается и замене применяемых в настоящее время дорогостоящих реагентов.

В работе была исследована возможность осуществления и условия ведения процесса электрохимической очистки (ЭХО) стальных отливок сложной конфигурации Тбилисского литейного завода «Центролит» в расплавах щелочей.

Представленные заводом образцы (сталь марки 25 Л), после соответствующей предварительной подготовки (исследование состава пригара, промывка водой и подогрев до рабочей температуры ванны), погружались в электрическую ячейку. Параллельно слоя пригара располагался вспомогательный электрод.

После окончания процесса ЭХО образцы промывались горячей водой (70—80°C) в течение 3—5 мин., после чего в некоторых случаях помещались в раствор разбавленной соляной (или щавелевой) кислоты. Количество удаленного пригара определялось по разности весов деталей до и после эксперимента. Изменения напряжения и величины тока во времени фиксировались с помощью самописца КСП-4.

Среднее арифметическое значение убыли пригара определялось для каждой из четырех серий опытов.

**Выбор состава электролита.** В результате обобщения данных опытов в качестве электролита была рекомендована равномолярная смесь  $\text{KOH} - \text{NaOH}$ , плавящаяся при 180°C. Расплав имеет относительно низкую вязкость по сравнению с чистым  $\text{NaOH}$ , чем облегчается осаждение взвешенных частиц, образующихся в результате взаимодействия керамического пригара и окислы со щелочью. Это сокращает потери электролита со шламом [1] и обеспечивает эффективность очистки глубоких слоев пригара деталей любой конфигурации.

С повышением концентрации  $\text{KOH}$  качество очистки заметно улучшается. Однако дефицитность этого продукта ограничивает возможность увеличения его содержания в электролите.

**Влияние изменения температуры.** Как видно из табл. 2, скорость растворения пригара с увеличением температуры до 550°C

значительно возрастает, после чего остается постоянной; это, очевидно, обусловлено тем, что с повышением температуры возрастают окислительные процессы [1, 3]. Образование окалины можно наблюдать и визуально — поверхностный слой окрашивается в темно-коричневый цвет.

Таблица 1  
Убыль пригара с поверхности отливки при различных температурах  
Расплав—KOH—NaOH (1:1)  
Продолжительность ЭХО—20 мин.  
плотность тока на катоде—0,1 А/см<sup>2</sup>

№№ опытов	t°C	Вес образца, г		Поверхность образца, см <sup>2</sup>	Убыль пригара, мг/см <sup>2</sup>
		до опыта	после опыта		
1	350	53,703	53,298	2,00	203,00
2	400	50,720	50,432	1,33	220,08
3	450	63,173	62,584	2,10	242,15
4	500	47,582	47,226	1,39	252,36
5	550	61,813	61,174	2,10	303,85
6	600	54,941	54,169	2,45	315,75

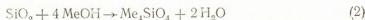
Таблица 2  
Значения констант в уравнении Аррениуса в различных интервалах температур  
Расплав—KOH—NaOH (1:1)  
Продолжительность ЭХО—20 мин.  
плотность тока (D<sub>к</sub>)—0,1 А/см<sup>2</sup>

№№ опытов	Интервал температур, t°C	Константы в уравнении Аррениуса	
		V, мг/см <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> , ккал/моль
1	350—450	706,60	1,6
2	400—500	601,12	1,4
3	400—550	1278,93	2,4
4	450—550	1534,82	2,7
5	450—600	1108,43	2,3
6	500—600	1722,55	3,1

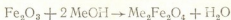
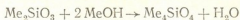
Наряду с этим, при высоких температурах (t≥550°) пригар почти полностью снимается с поверхности изделий, и поэтому разность весов образца до и после очистки получается практически одинаковой. Очевидно, что во время очистки при относительно толстом слое пригара скорость растворения последнего и интенсивность окисления поверхности изделий могут стать сравнимыми, что непременно должно отразиться на изменении напряжения на ванне во времени.

Повышение степени эффективности очистки стального литья от керамического пригара и окалины с ростом температуры, в основном, следует объяснить увеличением констант скоростей химических взаимодействий последних с расплавом.

Сущность процесса снятия пригара, образующегося при взаимодействии расплавленной стали с формовочной массой и состоящего в основном из SiO<sub>2</sub> [5] и окалины (смеси окислов железа), состоит в протекании следующих кислотно-основных реакций:







При взаимодействии  $\text{SiO}_2$  с расплавленной щелочью термодинамически возможно образование различных силикатов [4], но конечным продуктом всегда является ортосиликат соответствующего щелочного металла.

Согласно обобщенным опытным данным (табл. 2), скорость снятия пригара в расплавленной равномолярной смеси  $\text{KOH} - \text{NaOH}$  в общем случае подчиняется уравнению Аррениуса:

$$V = V_0 \exp \left( - \frac{E_a}{RT} \right), \quad (I)$$

где  $E_a$  — энергия активации процесса растворения пригара в расплаве смеси щелочей, ккал/моль;  $R$  — газовая постоянная.

Однако при достижении определенной температуры прямолинейность зависимости  $\lg V - \frac{1}{T}$  нарушается, что может служить критерием качественной оценки характера протекания процесса. В частности, это свидетельствует об изменении механизма и, соответственно, состава продуктов взаимодействия  $\text{SiO}_2$  со щелочью после достижения определенной температуры.

Значения энергии активации были определены в различных интервалах температуры, для чего использовано выражение —

$$E_a = \frac{2,3 RT_1 T_2}{T_1 - T_2} (\lg V_1 - \lg V_2), \quad (II)$$

полученное из уравнения (I). Соответствующие данные приведены в табл. 2. Расчет  $V_0$  проводился по формуле:

$$V_0 = \frac{V_1 - V_2}{e^{-E/RT_1} - e^{-E/RT_2}}. \quad (III)$$

Как видно из этих данных, энергия активации процесса растворения пригара изменяется выше  $450^\circ\text{C}$ . Последнее свидетельствует о протекании различных первичных реакций в исследуемом температурном интервале, что находится в соответствии с данными [3, 4].

Таким образом эти данные согласуются с данными термодинамических исследований [4] и дают основание предположить, что при взаимодействии пригара с расплавленными щелочами при низких температурах образуются моносилкаты соответствующих щелочных металлов, а при высоких — ортосилкаты.

Для количественной характеристики эффективности процесса ЭХО стальных отливок от пригара целесообразно ввести понятие степени очистки, которую можно представить в виде соотношения (в % %).

$$\zeta = \frac{\xi_1 - \xi_2}{\xi_1} \cdot 100$$

где  $\zeta$  — степень очистки поверхности отливки от пригара;  $\xi_1$  и  $\xi_2$  — глубина пригара (мм) соответственно до и после ЭХО.

Очевидно, что степень очистки будет зависеть от продолжительности и температуры процесса и, в меньшей степени, от катодной плотности тока. Согласно данным опытов,  $\xi$  для испытанных нами образцов в интервале температур 400—600°C близка к 100% при длительности опыта 20 мин.

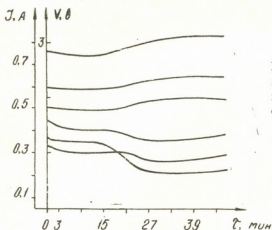


Рис. 1. Зависимости:  $J=f_2(\tau)$  (нижние кривые) и  $V=f_1(\tau)$  (верхние кривые) катодного процесса ЭХО стальных отливок для различных плотностей тока.

1 — 0,15; 2 — 0,10; 3 — 0,05 А/см<sup>2</sup>.  
Расплав KOH—NaOH,  $t=450^\circ\text{C}$

Определяя оптимальную температуру процесса ЭХО, следует учитывать, что при высоких температурах в результате протекания реакции (2), помимо роста энергетических расходов, увеличивается и расход щелочей. Кроме того, увеличивается вероятность окислительных процессов, обуславливающая образование нового слоя окалины, приводящей к дополнительному расходу электролита.

**Величина плотности поляризующего тока.** Было изучено влияние анодной и катодной обработок на качество очистки стальных изделий от пригара и окалины. Функциональные зависимости  $V=f_1(\tau)$ ;  $J=f_2(\tau)$ , характеризующие катодный процесс ЭХО, приведены на рис. 1. Необходимо указать на низкую воспроизводимость экспериментальных результатов, что, очевидно, можно объяснить качественными и количественными различиями между составляющими пригара и окалины на разных образцах. Несмотря на это, ход зависимостей на рис. 1 для всех образцов приблизительно можно считать идентичным. Как видно из полученных данных, в определенное время напряжение на электролизере и поляризующий ток изменяются антибатно. Предварительная анодная поляризация не привела к сколько-нибудь значительному улучшению качества обработки стальных образцов.

С повышением катодной плотности тока в реакцию перехода вовлекаются протоны и ионы щелочного металла. Можно предположить, что полученный щелочный металл взаимодействует со щелочью с образованием гидроксида:



который может участвовать в процессе растворения окалины:



Увеличение напряжения на ванне после определенного времени при катодной обработке вызвано увеличением потенциала катода в результате снятия слоя окалины с поверхности, после чего потенциал электрода определяется в основном разрядом катионов щелочного ме-

талла. При этом происходит частичное образование окалины. Исходя из сказанного, появление горизонтальной линии на кривой  $V=f(t)$  можно объяснить сравнимостью скорости растворения остатков при-

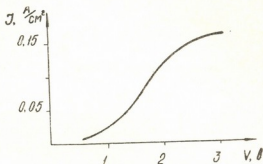
Таблица 3

Зависимость степени очистки стальных отливок от катодной плотности тока  
 Расплав—KOH—NaOH (1:1)  
 Продолжительность ЭХО—20 мин.  
 Температура процесса—450°C

№ п/п	Глубина пригара, мм			Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Степень очистки, %
	Точка 1	Точка 2	Точка 3		
1	0,06	0,03	0,02	0,05	83,5
2	0,03	0,05	0,02	0,05	83,5
3	0,03	0,05	0,03	0,10	82,0
4	0,02	0,03	0,02	0,10	88,3
5	0,02	0,02	0,03	0,15	88,3
6	0,03	0,02	0,03	0,15	90,0

гара и окисления поверхности, а уменьшение тока — частично переходом двух- и трехэлектронной реакции (Fe) к одноэлектронной (Na,

Рис. 2. Вольтамперная характеристика катодного процесса при ЭХО стальных отливок в расплаве равномолярной смеси KOH—NaOH. (t=450°C)



К) — на один ион, участвующий в реакции перехода. Таким образом, появление площадок после соответствующих изменений на кривых  $V=f_1(t)$  и  $J=f_2(t)$  можно считать признаком окончания ЭХО стальных изделий от керамического пригара и окалины.

На рис. 2 приведена одна из типичных вольтамперных характеристик электролизной ванны. Поляризационная кривая имеет перегиб в области плотности тока 0,1—0,15 А/см<sup>2</sup>. Степень очистки в интервале плотностей тока 0,05—0,15 А/см<sup>2</sup> мало зависит от катодной плотности тока (табл. 3). При малых значениях его (<0,05 А/см<sup>2</sup>) снижается интенсивность процесса ЭХО, что, в конечном итоге, отражается на продолжительности обработки изделий. При более высоких же значениях (>0,1 А/см<sup>2</sup>) замечается интенсивное выделение газов (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>).

Согласно вышеизложенному, перегиб кривой на рис. 2 соответствует совместному разложению воды и щелочи, т. е. при более высокой плотности тока подавляющая часть электроэнергии расходуется неэффективно.

**Влияние продолжительности процесса.** Результаты исследования влияния продолжительности ЭХО стальных отливок на степень очистки свидетельствуют об ее изменении пропорционально времени прохождения поляризующего тока. Однако при определении оптимальной величины какого-либо параметра технологического процесса

нужно учитывать и влияние других взаимосвязанных параметров, что определяет эффективность соответствующей технологии.

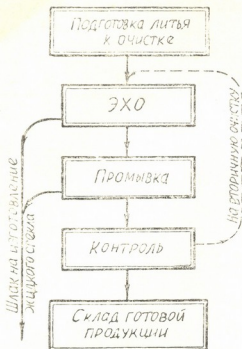


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема электрохимической очистки стальных отливок Тбилисского завода «Центролит»

Исходя из данных исследований, проведенных по ЭХО стальных отливок Тбилисского завода «Центролит» в расплаве равномолярной смеси  $\text{KOH}-\text{NaOH}$ , нужно считать наиболее приемлемыми следующие условия процесса:

- катодная плотность тока —  $0,05-0,10 \text{ A/cm}^2$ ;
- температура —  $400-450^\circ\text{C}$ ;
- продолжительность обработки (включая горячую и холодную промывки) —  $25-30 \text{ мин}$ .

Проведенные исследования послужили основой для разработки упрощенной схемы технологического процесса ЭХО (рис. 3) сведением числа операций до минимума.

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 26.II.1977

ა. ავალიანი, ო. წიკლაური, ო. ცინცაძე, ნ. ბასვიანი

ფოტოაღივს სხმულებივს ელექტროქიმიური გაწმენდა მიწაწმისა და ხენჯისაგან ბუბათა ლლოგილში

რეზიუმე

შესწავლილია თბილისის ქარხანა „ცენტროლიტის“ 25ЛI მარკის ფოტოაღივს მსხვილი სხმულებივს კერამიკული მიწაწმისა და ხენჯისაგან გამლღვალ ტუბეტთა ნარევეში ( $\text{NaOH}-\text{KOH}$ ) ელექტროქიმიური გაწმენდის შესაძლებ-

ლობა. განსაზღვრულია პროცესის პარამეტრების სიღრმეობა ოპტიმალური ზღვრები; გათვლილია კათოდური პროცესის აქტივაციის ენერგია სხვადასხვა ტემპერატურისათვის ( $350-600^{\circ}$ ), რის შედეგადაც დადგენილია, რომ კვარცის ურთიერთქმედების შედეგად გამლღვალ ტუტეებთან დაბალ ტემპერატურაზე წარმოიქმნება შესაბამისი ტუტე ლითონის მონოსილიკატები, ხოლო მაღალ ( $>450^{\circ}$ ) ტემპერატურაზე — ორთოსილიკატები.

ნაჩვენებია, რომ სხმულის ზედაპირის მინაწვისაგან გაწმენდის ხარისხი  $400-600^{\circ}$ -ის ფარგლებში 100%-ს უახლოვდება. უფრო მისაღებად არის ჩათვლილი ქვედა ზღვარი, ვინაიდან მაღალ ტემპერატურაზე ენერგეტიკული დანახარჯების ზრდასთან ერთად მატულობს ქანგვითი პროცესების ალბათობა და იზრდება ტუტის ხარჯი.

რაც შეეხება კათოდური დენის სიმკვრივეს, დადგენილია, რომ მისი მცირე მნიშვნელობისას ( $<0,05$  ა/სმ<sup>2</sup>) გაწმენდის ინტენსიობა კლებულობს, ხოლო  $0,1$  ა/სმ<sup>2</sup> ზევით — შემჩნეულია აირების ( $H_2$ ,  $O_2$ ) მომეტებული რაოდენობით გამოყოფა, რაც განაპირობებს ელექტროენერგიის გამოყენების ხარისხის შემცირებას.

პროცესის განმსაზღვრელი ფაქტორების ურთიერთ დაპირისპირება გვიჩვენებს, რომ სხმულების დამუშავების ხანგრძლიობა (ელექტროლიზის შემდეგ ცხელი და ცივი წყლით ვარეცხვის ჩათვლით)  $25-30$  წთ არ აღემატება.

მიღებული მონაცემების საფუძველზე მოწოდებულია თბილისის ქარხანა „ცენტროლიტის“ ფოლადის მსხვილი სხმულების  $NaOH-KOH$ -ის ლობილში ელექტროქიმიური გაწმენდის გამარტივებული სქემა.

A. SH. AVALIANI., O. G. TSIKLARI., O. T. TSINTSADZE, N. A. GASVIANI

## ELECTROCHEMICAL PURIFICATION OF STEEL CASTS FROM BURNINGS AND SCALE IN FUSED ALKALIES

### Summary

Possibility of electrochemical purification of grade 25L massive steel casts has been investigated from burnings and scale in fused alkaline  $KOH-NaOH$  mixtures. Optimal ranges for the parameters of the process have been determined, activation energies for the cathodic process at different temperatures ( $350-600$ ) have been calculated. The results show, that during interaction of quartz with fused alkalies at lower temperatures, monosilicates of the corresponding alkaline metal are produced, while at high temperatures ( $>450^{\circ}$ ) orthosilicates are produced.

It was found, that purification of the cast surfaces from scale in the  $400-600^{\circ}$  temperature range, is about 100%. The lower limit seems more acceptable, for at high temperatures the increase of energy expenses enlarges the probability of oxidation processes and with that the alkali consumption is increased.

As to cathodic current density it was deduced, that with small values ( $<0,05$  A/cm<sup>2</sup>) the intensity of the purification process is not large, while above  $0,1$  A/cm<sup>2</sup> gases are intensively evolved ( $H_2$ ,  $O_2$ ), increasing electrical energy loses.

Comparison of the facts, that determine the process, reveals, that the treatment of the casts (washing after electrolysis with cold and hot water included) takes no more than 25—30 min.

Based on the obtained data a simplified model for electrochemical purification of massive steel casts in KOH-NaOH melts was deduced.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Делимарский Ю. К., Фишман И. Р., Зарубицкий О. Г. Электрохимическая очистка отливок в ионных расплавах. Изд. Машиностроение, М., 1976.
  2. Зарубицкий О. Г., Делимарский Ю. К., Дмитрук Б. Ф., Фишман И. Р. Химическая технология, 5, 30 (1973).
  3. Беляев Э. К., Линник Е. В. Термохимические и термодинамические константы. Изд. «Наука», М., 1970.
  4. Дмитрук Б. Ф. Канд. диссертация, Киев, 1976.
  5. Фишман И. Р. Автореферат канд. диссертации, М., 1971.
-





КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543—544

В. Г. БЕРЕЗКИН, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, О. С. ГЕОРГИЕВ,  
 Т. П. ПОПОВА, Б. ЛУЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ  
 КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
 КЫРДЖАЛИ (НРБ)

В последние годы цеолиты природного происхождения часто используются в практике газовой хроматографии в качестве адсорбентов. Из этих цеолитов наибольшее применение находят клиноптилолит- и морденитсодержащие туфы [1—5]. На характер разделения смесей, в частности  $Ag-O_2-N_2$ , значительное влияние оказывает катионный состав цеолита. Так в [2] показано, что степень разделения  $O_2-N_2$  и  $O_2-Ag$  на клиноптилолитсодержащем туфе меняется в зависимости от замещения  $Ca^{2+}$  на  $K^+$ . Изучены хроматографические разделительные свойства некоторых других природных цеолитов, таких как анальцит, ломонтит, шабазит, десмин [6]. Удовлетворительное разделение  $Ag, O_2, N_2, CO$  и  $CH_4$  удалось осуществить только на шабазите, подвергнутом предварительной термической активации. Причем разделение аргона и кислорода имеет место при температуре  $-50^\circ C$ . О разделительных свойствах другого природного цеолита — натролита относительно смеси n-парафиновых углеводородных газов  $C_3-C_7$  имеется более ранняя публикация [7].

В данном сообщении приводятся результаты исследования разделительных свойств клиноптилолитсодержащих туфов месторождения Кырджали (НРБ). По составу, определенному химическим методом (табл. 1), они аналогичны образцам месторождения Хекордзула

Таблица 1

Химический состав клиноптилолитсодержащих туфов

Оксидный состав	Месторождение Кырджали (БНР)	Месторождение Хекордзула (ГССР)
$SiO_2$	63,75	68,75
$TiO_2$	0,10	0,10
$Al_2O_3$	11,39	12,44
$Fe_2O_3$	1,69	1,05
$MnO$	0,09	0,06
$MgO$	нет	0,06
$CaO$	4,45	2,82
$Na_2O$	1,51	2,14
$K_2O$	3,80	3,11
$H_2O^-$	5,35	4,04
$H_2O^+$	7,77	5,64
п.п.п.	0,57	нет

(ГССР) [8]. В одном из образцов были найдены следы никеля и из-за более зеленоватой окраски он условно был назван «зеленым». Из

измельченных клиноптилолитсодержащих туфов была отобрана фракция зорением 0,25—0,315 мм и подвергнута ступенчатой термической активации в течение 41 часа в потоке гелия (скорость 100 мл/мин). Экспериментально был установлен верхний температурный предел активации — 310°C.

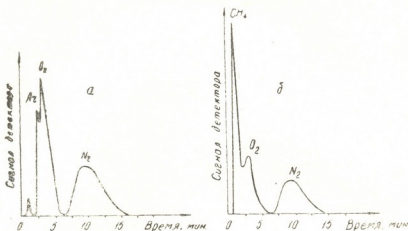


Рис. 1. а — разделение смеси «аргон-кислород-азот», б — разделение смеси «метан-кислород-азот». Температура хроматографической колонки — 24°C

В отличие от других ранее выполненных работ [1—5], исследование разделительной способности цеолитов производилось на микронасадочной колонке (длина 3,6 м, диаметр 2 мм) хроматографа ЛХМ-8Д (5 модель). Температура хроматографической колонки 0° и 24°C. Скорость газа-носителя (гелия) — 30 мл/мин. Наиболее эффективное разделение  $Ar-O_2-N_2$  было достигнуто на «зеленом» образце (рис. 1а). Вероятно, это связано с определенным катионным составом клиноптилолита, а также с содержанием этого минерала в породе [8]. Метан характеризуется более низкими величинами удерживаемого объема, чем кислород и азот, и элюируется из колонки раньше них (рис. 1б). Это, по-видимому, вызвано тем, что молекулы метана с критическим диаметром 4Å не в состоянии проникнуть в каналы клиноптилолита и вынуждены диффундировать на внешней поверхности адсорбента.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что клиноптилолит из Кырджали обладает молекулярноситовыми свойствами и может быть использован в качестве адсорбента в практике газовой хроматографии.

Институт физической и органической химии  
им. П. Г. Меликишвили АН ГССР,  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступило 28.V.1977



კირჯალის (გულბარათის სახლზე რისპაზლიკა) სახლში  
კლინოპტილოლით შეფარებული ტუფის გამოყოფის თვისებების შესწავლა

რ ე ზ ი ე

ნაჩვენებია, რომ კლინოპტილოლით შემცველი ტუფი, მარცვლების ზომით 0,25—0,315 მმ, მოთავსებული ქრომატოგრაფიულ სვეტში, წინასწარ თერმულად აქტივირებული, ოთახის ტემპერატურაზე ყოფს ნარევის  $Ar-O_2-N_2$  აირ-მატარებლად გამოყენებული იყო ჰელიუმი. ნაჩვენებია, რომ მეთანი ელუირდება უანგბადზე ადრე. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ შედარებით დიდი კრიტიკული დიამეტრის გამო ( $4\text{\AA}$ ) მეთანის მოლეკულა დიფუნდირებს ადსორბენტის გარე ზედაპირზე.

V. G. BEREZKIN, T. G. ANDRONIKASHVILI, O. S. GEORGIEV,  
T. P. POPOVA, B. LULOV

STUDIES OF SEPARATING PROPERTIES OF TUFFS  
CONTAINING CLINOPTILOLITE FROM THE DEPOSIT  
KIRDZHALI (People's Republic of Bulgaria)

Summary

Tuff containing clinoptilolite with grains 0.25—0.315 mm in a micro-packed column, preliminary subjected to thermal activation, permits to separate the triple mixture  $Ar-O_2-N_2$ . Helium was used as a gas-carrier. Temperature of chromatographic column heating was  $0^\circ$  and  $24^\circ C$ . It was found that methane was eluated before oxygen. An assumption was made that due to rather large critical diameter ( $4\text{\AA}$ ) methane molecule diffuses on the outer surface of the adsorbent.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сабелашвили Ш. Д., Крупеникова А. Ю., Коридзе З. И., Андроникашвили Т. Г. Сообщения АН ГССР, 73, 2, 373 (1974).
2. Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Sabelashvili Sh. D., Osipova N. A. J. Chromatogr. 130, 13 (1977).
3. Galabova I. M., Petkova L. N., Nikolov R. Докл. Болг. Акад. наук, 29, 3, 383 (1976).
4. Torii K., Asaka M., Yamazaki H. Kogyo Kagaki Zasshi, 72, 661 (1969).
5. Цицишвили Г. В., Схиртладзе Н. И., Чумбуридзе Т. А., Андроникашвили Т. Г. ДАН СССР, 225, 3, 587 (1975).
6. Близнаков Г., Талыбова И. А., Димов Н. Годишник Софийского университета, хим. факультет, (1962—1963), 121 (1964).
7. Андроникашвили Т. Г., Кузьмина Л. П. Зав. лаб., 12, 1403 (1956).
8. Филизова Л., Василенко В. Б. Болгарская Акад. наук, Геолог. ин-т, Минерогенезис, 211, София (1974).



УДК 541.128+549.67

შ. ი. სიდამონიძე, გ. ვ. ციციშვილი, თ. ა. ხელაძე  
ლ. მ. შარაბიძე

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ФОЖАЗИТА, L И ЭРИОНИТА

Каталитические свойства цеолитов обуславливаются многими факторами. Значительное влияние оказывают природа и состояние введенных в цеолит поливалентных катионов.

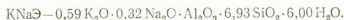
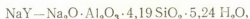
Из данных литературы [1—3] известно, что в цеолитах типа фожазита катионы переходных металлов могут существовать в виде ассоциатов катионов, обменное взаимодействие между которыми может осуществляться либо через атомы цеолитного каркаса, либо посредством мостикового внекаркасного кислорода.

Установлено, что ассоциаты катионов переходных металлов образуются при определенных условиях ионного обмена (когда pH среды не препятствует гидролизу) и по своим адсорбционным и каталитическим свойствам значительно отличаются от свойств изолированных катионов.

В этом аспекте в основном исследованы цеолиты типа фожазита; значительно меньше внимания уделялось высококремнистым цеолитам других типов.

В настоящей работе изучались каталитические свойства кобальтсодержащих цеолитов типа фожазита, L и эрионита, приготовленных в различных условиях.

Исходные цеолиты имели следующий химический состав:



Эти цеолиты обрабатывались 0,1 N водными растворами солей кобальта (pH=7) и тщательно высушенным метиловым спиртом.

После частичного замещения одновалентных катионов катионами кобальта цеолиты подвергались ступенчатой (при 200° и 400—420°) термобработке в струе воздуха.

Модельная реакция гетерогенного разложения закиси азота изучалась при помощи проточно-циркуляционной установки. Анализ продуктов реакции осуществлялся хроматографическим методом. Опыты проводились при атмосферном давлении в интервале температур 300—500°. Исследовалась активность как исходных, так и «восстановленных» форм катализаторов (восстановление цеолитов осуществлялось пропусканием 1 литра тщательно очищенной окиси углерода при температуре 500°).

По экспериментальным данным (рис. 1), активность кобальтсодержащих цеолитов типа фожазита и эрионита, обработанных водными растворами (I), значительно превышает активность катализаторов, диффузия которых осуществлялась в спиртовых растворах хлорида кобальта (II).

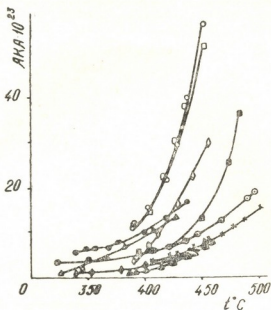


Рис. 1. Зависимость АКА от температуры для кобальтсодержащих цеолитов типа фожазита и эрионита.

- I ○—0,22 CoNaY, □—0,40 CoNaY, ◇—0,58 CoNaY, ⊙—0,11 CoKNaЭ,  
 △—0,19 CoKNaЭ  
 II ●—0,15 CoNaY, ■—0,51 CoNaY, ◆—0,72 CoNaY, ×—CoKNaЭ,  
 ▲—0,19 CoKNaЭ

Иная картина зависимости атомной каталитической активности (АКА) от температуры наблюдается для кобальтсодержащих цеолитов

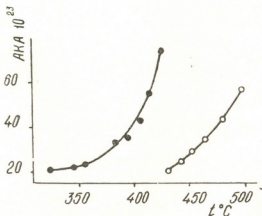


Рис. 2. Зависимость АКА от температуры для кобальтсодержащих цеолитов типа L.

- I ○—0,08 CoKL, II ●—0,09 CoKL

типа L (рис. 2). Как видно из рисунка 2, условия приготовления также значительно влияют на каталитическую активность этих образцов: обработка образцов спиртовыми растворами увеличивает их каталитическую активность. Сопоставление этих данных с вышеприведенными данными о кобальтсодержащем фожазите и эрионите позволяет полагать, что структура цеолита оказывает заметное влияние на состояние катионов в цеолитном каркасе и на их каталитическую активность.

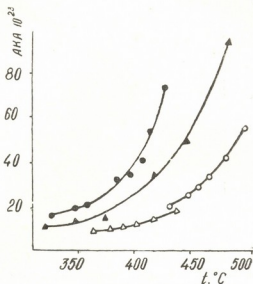


Рис. 3. Зависимость АКА от температуры для кобальтсодержащих цеолитов типа L до (○, ●) и после (△, ▲) восстановления.  
I ○△—0,08 CoKL, II ●▲—0,09 CoKL

Из работ [4, 5] известно, что способность катионов к восстановлению до металлического состояния значительно зависит от их природы. Катионы кобальта, содержащиеся в цеолите типа фожазита, сравнительно трудно восстанавливаются. Нами показано, что обработка Co-содержащих цеолитов типа фожазита и эрионита окисью углерода не вызывает заметного изменения каталитических свойств образцов, но восстановление цеолитов типа L уменьшает их каталитическую активность (рис. 3).

Тбилисский государственный университет

Поступило 28.IV.1977

შ. სიღაწონიძე, ზ. ციციშვილი, თ. ხელაძე, ლ. შარაშიძე

მონაშაღების კირონების გავლენა ფოჯაზიტის, L და ერიონიტის ტიპის კობალტუმეცველი ცეოლითების კატალიზურ თვისებებზე

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია სხვადასხვა ტიპის კობალტუმეცველი ცეოლითების კატალიზური აქტივობა აზოტის ქვეყანგის დაშლის რეაქციის მიმართ.



ექსპერიმენტული მონაცემების თანახმად, მომზადების მეთოდის დასხვანაირად მოქმედებს სხვადასხვა ტიპის ცეოლითების კატალიზურ თვისებებზე. ამასთან, ფოჯაზიტისა და ერიონიტის ტიპის ცეოლითების ნახშირის ჟანგით დამუშავება არ იწვევს ნიმუშების კატალიზური თვისებების შესამჩნევ ცვლილებას, L ტიპის ცეოლითების აღდგენისას კი მათი კატალიზური აქტივობა მცირდება.

მიღებული შედეგები გვაფიქრებინებს, რომ ცეოლითის სტრუქტურა არსებით გავლენას ახდენს ცეოლითურ მესერში კათიონების მდგომარეობასა და მათ კატალიზურ აქტივობაზე.

SH. I. SIDAMONIDZE, G. V. TSITSISHVILI, T. A. KHELADZE,  
L. M. SHARABIDZE

### EFFECT OF PREPARATION CONDITIONS ON CATALYTIC PROPERTIES OF THE FAUJASITE, L AND ERIONITE TYPE ZEOLITES CONTAINING COBALT

#### Summary

Catalytic activity of zeolites of different types containing cobalt has been studied in the reaction of nitrous oxide.

According to the experimental data the method of preparation has different effect on catalytic properties of different type zeolites. In addition, treatment of zeolites of the faujasite type and erionite by carbon monoxide does not cause an appreciable change of catalytic properties of samples, while reduction of type L zeolites decreases their catalytic activity.

The obtained results permit to assume that zeolite structure considerably influences the state of cations in the zeolite frame and their catalytic activity.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

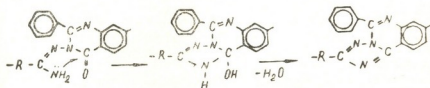
1. Ионе К. Г., Шинкаренко В. Г., Ключева Н. В., Орлова Л. Б., Носырева Г. Н., Каракчиев. Л. Г. Изв. АН СССР, серия химич., 8, 1729 (1975).
2. Боресков Г. К. Кинетика и катализ, том. XIV, вып. I, 7 (1973).
3. Ионе К. Г. Изв. СО АН СССР, серия химич., вып. 2, 4, 74 (1976).
4. Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С. Изв. АН СССР, серия химич, 5, 1012 (1974).
5. Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С. Сб. Поверхностные явления в цеолитах, Новосибирск, 87 (1976).



Бисамидразоны щавелевой, изофталевой и терефталевой кислот были получены согласно описанным методикам [2], а бис-6,6'-(2-фенил)бензоксазинон — согласно методике [3].

В качестве общего метода синтеза поли-*s*-триазолохиназолинов был выбран постадийный процесс, включающий осуществление синтеза форполимеров в амидных растворителях и последующую твердофазную термообработку форполимеров в вакууме. В ряду использованных для получения форполимеров амидных растворителей наилучшим оказался *N*-метил-2-пирролидон. В силу низкой электрофильной реакционной способности дифенилзамещенных бисбензоксазинонов синтез форполимеров был осуществлен при 110—140° в течение 30 часов. Полученные при этом полимеры, содержащие, согласно данным ИК-спектрального анализа, преимущественно *o*-амидо-*s*-триазольные и *N*-амидинохиназолоновые фрагменты, были растворимы в диметилацетамиде, диметилформамиде, *N*-метил-2-пирролидоне, диметил сульфоксиде, гексаметилапсорамиде, *m*-крезоле, серной кислоте. Прив. вязкость 0,5%-ных растворов в *N*-метил-2-пирролидоне равна 0,10—0,15 дл./г. Термообработка полученных форполимеров с целью превращения их в поли-*s*-триазолохиназолины была осуществлена при 300÷350°C/1 мм. рт. ст. в течение 7 часов.

Ранее было показано [4], что в этих условиях *o*-амидо-*s*-триазольные фрагменты циклодегидратируются до *s*-триазолохиназолиновых систем, тем не менее, что в ИК-спектрах продуктов взаимодействия бисамидразонов с бисбензоксазиноном, подвергнутых термообработке, сохранялись интенсивные максимумы поглощения в области 1680 см<sup>-1</sup>. Наиболее вероятно, что за эти максимумы поглощения ответственны карбонильные группы *N*-амидинохиназолоновых фрагментов, с трудом подвергающихся циклодегидратации вследствие низкой нуклеофильности амидной группы NH<sub>2</sub> амидразона [5], препятствующей протеканию первой стадии циклизации — нуклеофильной атаки углеродного атома карбонила амидной группой NH<sub>2</sub>:



Как следствие, поли-*s*-триазолохиназолины, полученные взаимодействием бисамидразонов с бисбензоксазинонами, являются типичными «разновенными» полимерами [6], что оказывает существенное влияние на их термостойкость. Так, согласно данным динамического ТГА (воздух, Δt=4,5°C/мин) полимеры теряли 5% исходного веса при 430—470°C и 10% при 480—520°C. Полимеры, подвергнутые термообработке, растворялись только в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Прив. вязкость 0,5%-ных растворов равна 0,2 дл./г.

პოლიტრიავოლინაზოლინების სინთეზი ბისამიდრაზონებისა და  
ბისბენზოქსაზინონების ურთიერთქმედებით

რ ე ზ ი უ მ ე

მეთენმეცავს ტერეფტალისა და იზოფტალის მკავეების და ბის—6,6' (2—ფენილ) — ბენზოქსაზინონების ურთიერთქმედების საფუძველზე განხორციელებულია ნაწილობრივ „საფეხურებრივი“ პოლიმერების — პოლიპეტეროარილენების სინთეზი, რომლებიც მიეკუთვნებიან პოლი—s — ტრიაზოლების კლასს.

შესწავლილია მიღებული პოლიმერების თერმული მდგრადობა დინამიკური თგ-ს საშუალებით. განსაზღვრულია მათი სიბლანტე.

V. V. KORSHAK, A. L. RUSANOV, S. KH. FIDLER, M. K. KERESLIDZE,  
T. K. JASHIASHVILI, R. D. KATSARAVA

SYNTHESIS OF POLYTRIAZOLOHINAZOLINES BY  
INTERACTION OF BISAMIDRAZONES WITH BISBENZOXASINONES

Summary

The work was devoted to the synthesis of partially «ladder» polymers polyheteroarylenes belonging to the class of poly-S-triasolohinazolines — on the basis of interaction of bisamidrazones of terephthalic, isophthalic and oxalic acids with bis-6,6'-(2-phenyl)-benzoxazine.

Thermal stability of the obtained polymers was studied using dynamical TGA, their viscous characteristics are given.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В., Русанов А. Л., Кереселидзе М. К., Джашиашвили Т. К., Известия АН ГССР, серия химическая, т. 2, № 2, 189 (1976).
2. Коршак В. В., Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Джашиашвили Т. К. Сообщ. АН ГССР, 72, (2), 357 (1973).
3. Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х. Сообщ. АН ГССР, 81, № 2, 357, (1976).
4. Korshak V. V., Rusanov A. L., Iremashvili Ts. G., Varanov E. L., Zhuravleva T. V. Macromolecules, 6, 483 (1973).
5. Русанов А. Л. Усп. химии, 43, 1669 (1974).
6. Коршак В. В. Высокомолекул. соед., А15, 298, (1973).



УДК 543.436

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, Т. А. КИКАБИДZE

## ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СЕРЕБРА

Фотометрические методы определения серебра органическими реагентами не специфичны. При их применении необходимо предварительное отделение или маскирование мешающих компонентов [1, 2], что не всегда удается.

Турбидиметрический метод, основанный на измерении оптической плотности суспензии  $\text{AgCl}$  [1], специфичен. Определению мешает большое количество свинца, что можно устранить маскированием комплексом. Однако метод мало чувствителен, и диапазон определения ограничен. Варьированием основных параметров анализа мы не достигли желаемых результатов.

Судя по величинам произведения растворимости галогенидов серебра, турбидиметрические методы определения серебра в виде иодида

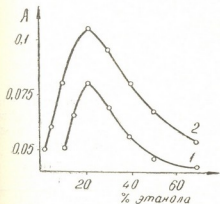


Рис. 1. Влияние концентрации этанола на оптическую плотность суспензии бромида серебра 1—20 мкг  $\text{Ag}^+$ , 2—30 мкг  $\text{Ag}^+$

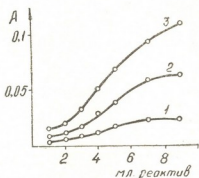


Рис. 2. Зависимость оптической плотности суспензии бромида серебра от количества осаждающего реактива. 1—5 мкг  $\text{Ag}^+$ , 2—10 мкг  $\text{Ag}^+$ , 3—20 мкг  $\text{Ag}^+$

или бромида должны быть более чувствительны, чем определение в виде хлорида. Действительно, оптические плотности суспензий хлорида, бромида и иодида серебра, полученных в одинаковых условиях (1,0 мкг/мл  $\text{Ag}^+$ ,  $l=1$  см), заметно отличаются (соответственно 0,075, 0,120 и 0,148). Ввиду того, что иодид калия часто загрязнен иодатом и в кислой среде выделяется иод, в качестве осаждающего реагента предпочтительнее применение бромида калия.

Было установлено, что с увеличением рН в интервале 0,1—5,0 оптическая плотность суспензии AgBr возрастает линейно. Однако с увеличением рН должна уменьшаться специфичность метода за счет влияния карбонатов, фосфатов и др. Поэтому получение суспензии целесообразно вести при рН 2—3. Заданную среду создавали введением  $\text{HNO}_3$  в состав осаждающего реактива.

В целях повышения чувствительности метода в состав реактива вводили также этанол. Влияние концентраций этанола на оптическую плотность суспензии AgBr не однозначное (рис. 1). С увеличением концентрации этанола (до 20%) в результате уменьшения растворимости AgBr оптическая плотность суспензии увеличивается. При дальнейшем повышении концентрации этанола она понижается вследствие образования коллоидных растворов.

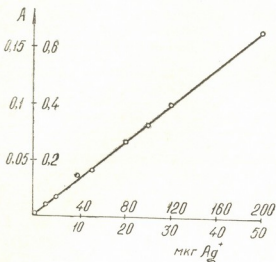


Рис. 3. Калибровочный график для определения 0—50 и 0—200 мкг  $\text{Ag}^+$

Варьированием состава осаждающего реактива и условий хода анализа был разработан оптимальный вариант турбидиметрического определения микроколичеств серебра. Критерием оценки служили чувствительность метода, диапазон определения и разброс результатов.

Таблица  
Результаты определения серебра в обработанных растворах фиксажа

Найдено $\text{Ag}^+$ , мкг/мл		Разность	
Титриметрически	Турбидиметрически	мкг	%
16,3	15,3	1,0	6,0
21,5	20,2	1,3	6,0
25,6	25,6	0,0	0,0
25,7	26,3	0,6	2,3
25,7	23,6	2,1	8,2
33,8	34,6	0,8	2,4
33,8	36,7	2,9	8,6
43,0	48,6	5,6	13,0
43,0	38,6	4,4	10,2

Осаждающий реактив готовили смешиванием 1 н  $\text{HNO}_3$ , 0,2 н  $\text{KBr}$ , 96% этанола и дистиллированной воды в соотношении 1:1:1:2.





С увеличением количества осаждающего реактива при фиксированном конечном объеме раствора (10 мл) оптические плотности суспензий увеличиваются (рис. 2). Однако увеличивается и разброс результатов. Поэтому целесообразно к 5,0 мл анализируемого раствора добавить равное ему количество реактива. Тем более, что при дальнейшем увеличении количества реактива оптическая плотность суспензии мало меняется. Линейная связь между концентрацией серебра и оптической плотностью суспензии соблюдается в широком диапазоне концентраций (0,5—30 мкг  $Ag^+$ /мл).

Одним из источников ошибок при турбидиметрическом методе определения является седиментация суспендированных частиц. Для ее устранения в систему вводят защитные коллоиды или вязкие растворители. В нашем случае такие предосторожности излишни, так как оптические плотности суспензий (10—50 мкг  $Ag^+$ ) в течение 15—20 минут не изменяются. Также нет необходимости термостатирования растворов и суспензий. При изменении температуры на 5—10° изменение оптической плотности суспензии не превышает ошибку метода.

**Ход анализа.** 5,0 мл нейтрального анализируемого раствора, содержащего 10—200 мкг  $Ag^+$ , переносят в 15 мл пробирку, добавляют 5,0 мл реактива, перемешивают стеклянной шариковой мешалкой через 10—15 мин фотометрируют на ФЭК-56М в 10 мл кюветах (светофильтр № 3). В качестве раствора сравнения применяют дистиллированную воду. Количество серебра определяют по калибровочному графику.

Для проверки предложенного метода содержание серебра было определено в обработанных растворах фиксажа. Параллельные определения проведены титриметрическим методом Фольгарда [2]. В этом случае для анализа брали в 100—300 раз больший объем раствора. Среднее отклонение результатов турбидиметрического метода от классического равно 6%, максимальное — 13% (см. таблицу).

Предложенный турбидиметрический метод определения серебра отличается специфичностью, простотой и высокой скоростью выполнения.

Тбилисский государственный университет

Поступило 12.XI.1976

ბ. სუპატაშვილი, თ. კიკაბიძე

**პერცლის მეთოდით მარილის შემცვენი ნარჩენების განსაზღვრა**

რეზიუმე

ვერცლის მცირე რაოდენობის განსაზღვრის მეთოდები ორგანული რეაქტივებით არასპეციფიკურია. საჭირო ხდება ხელისშემშლელი იონების მოცილება ან შენიღბვა.

სპეციფიკურობით გამოირჩევა ლიტერატურაში აღწერილი ტურბიდომეტრიული მეთოდი, რაც ვერცლის ქლორიდის სუსპენზიის ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვას ემყარება, მაგრამ მეთოდის მგრძობიარობა დაბალია, დიპაზონი კი შეზღუდულია.

ჩვენს მიერ ვერცლის მცირე რაოდენობის ტურბიდომეტრიული განსაზღვრისათვის რეაგენტად გამოყენებულია კალიუმის ბრომიდი. ეს საკმაოდ ზრდის მეთოდის მგრძობიარობას. ვერცლის იონების კონცენტრაციის 0,5—30 მკგ/მლ ფარგლებში დაცულია ხაზოვანი კავშირი ამ კონცენტრაციასა და სუსპენზიის ოპტიკურ სიკვრივებს შორის.



შესწავლილია pH, ტემპერატურის, დაყოვნების ხანგრძლივობის, ორგანული გამსხნელისა და დამლექავი რეაგენტის კონცენტრაციის გავლენა პენზინის ოპტიკურ სიმკვრივეზე. მიღებული ინფორმაციის საფუძველზე დადგენილია დამლექავი რეაქტივის (კალიუმბრომიდი, აზოტმჟავა, ეთანოლი, წყალი) ოპტიმალური შედგინილობა და განსაზღვრის მსვლელობა.

მეთოდის შემოწმების მიზნით ვერცხლი განსაზღვრულია ნახშირი ფიქსაციის ხსნარებში. საანალიზოდ აღებული იყო 0,5—1,0 მლ ხსნარი. პარალელური განსაზღვრები ჩატარებულია მოცულობითი (კლასიკური) მეთოდით 100—300 მლ ხსნარებში. მიღებულ შედეგებს შორის საშუალო განსხვავება არ აღემატება 6%-ს.

ტურბიდიმეტრული მეთოდი სპეციფიკურია, ამასთანავე მარტივი და სწრაფი.

G. D. SUPATASHVILI, T. A. KIKABIDZE

## TURBIDIMETRIC DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF SILVER

### Summary

Photometric methods of silver determination by organic reagents are not specific. Hence it is necessary to separate or to mask the interfering components.

We suggested for determination of trace amounts of silver a turbidimetric method based on measurements of the optical density of silver bromide suspension. In difference from the existing turbidimetric method, in which chlorine ion is used as a precipitant, the suggested method is more sensitive and the linear dependence between the optical density and silver concentration holds in a wide concentration range.

The influence of pH, temperature, ethanol concentration and potassium bromide on the optical density of suspensions was studied. On the basis of the obtained information the optimum composition of precipitant was established and the course of the analysis was worked out.

To verify the method the content of silver was determined in treated solutions of fixer. Parallel determinations were made by the titrimetric method. The mean difference between the obtained results is 6%.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. Изд. «Мир», 1964.
2. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. Изд. «Наука» 1975.



УДК 547.918

Т. А. ПХЕИДЗЕ, Дж. А. КЕРЕСЕЛИДЗЕ

## СТЕРОИДНЫЕ САПОГЕНИНЫ НЕКОТОРЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ АГАВЫ АМЕРИКАНСКОЙ

Из интродуцированных в Советском Союзе агав [1] на содержание стероидных сапогенинов исследована *Agave americana*, из которой выделен гекогенин [2]. Гекогенин, получаемый из *A. sisalana* за рубежом, является промышленным сырьем в синтезе кортикостероидов [3].

Мы исследовали разновидности агавы американской: *A. americana variegata*, *A. amer. medio-picta*, *A. amer. mexicana*, *A. amer. I. var. alba Marginata*, *A. sp.* и *A. americana* (по длине листа), культивируемые в Батумском и Ташкентском ботанических садах.

Сумму сапогенинов получали из воздушно-сухого сырья. Индивидуальные генины выделяли адсорбционной хроматографией на колонках с окисью алюминия и пластинках силуфола UV-254.

Идентификацию сапогенинов проводили хроматографированием в тонком слое адсорбентов в системах растворителей бензол-эфир (7:3); хлороформ-этанол (25:1) в присутствии достоверных образцов; определением т. пл. проб смешения, по величине удельного вращения и ИК-спектральным анализами генинов и их ацетилпроизводных.

Проведенная работа показала, что все виды исследованных нами агав содержат гекогенин. Но они отличаются друг от друга общим составом сапогенинов. Основным сапогенином *A. Sp.* — является смиллагенин, а в четырех остальных — гекогенин. Кроме того, а в *A. amer. I. var. alba Marginata* содержатся следы хлорогенина; в *A. amer. medio-picta* следы хлорогенина и  $\Delta^{9,11}$ -дегидрогекогенина; в *A. amer. variegata* — следы смиллагенина, тигогенина, гитогенина, хлорогенина; в *A. Sp.* — тигогенин и следы гекогенина и хлорогенина; в *A. amer. mexicana* — следы тигогенина, хлорогенина. То же самое наблюдается и в составе сапогенинов *A. americana* по длине листа: в верхней части содержится гекогенин; в верхней части основания — гекогенин и следы хлорогенина; в нижней части основания — гекогенин, хлорогенин и следы тигогенина. Результаты исследования сапогенинов агав сведены в таблице 1.

**Получение суммы сапогенинов.** 50 г воздушно-сухих измельченных листьев экстрагировали хлороформом, затем 80% метанолом. Метанольные извлечения сгущали. Остаток гидролизovali 4 н  $H_2SO_4$  в 50% метаноле в присутствии бензола в продолжение 3-х часов. Полученную сумму сапогенинов подвергали хроматографированию на колонке с окисью алюминия (соотношение 1:20). Колонку промывали последовательно петролевым эфиром, смесью петролейного эфира с бензолом, бензолом, хлороформом и метанолом. Фракции, содержащие индивидуальные сапогенины кристаллизовали из метанола. Кристаллы отделяли, а маточники подвергали рехроматографированию на колон-

## Стероидные сапонины из разновидностей агавы американской



Растение	Место культиви- рования	Полученные сапонины	Темпы		Ацетат	ИК-спектр, $\nu_{\text{max}}$ , см <sup>-1</sup> интенсивность, относительная
			т. пл., °С	( $\alpha$ ), D°	т. пл., °С	
<i>Agave amer. mediopicta</i>	Батумский ботанический сад	Гексозенн  следы хлорогенна и $\Delta^9$ - $\Delta^{11}$ -дегидрогексозенна	243—245	+10	230—245	865, 900, 920, 980; 1710, м и 1680 возможные следы дегидрогексозе- нна 3535 ( $\nu_{\text{OH}}$ ); $\frac{A_{900}}{A_{920}} = 1,5$  865, 900, 920, 980, 1705; инт 1678 и мал. инт 1600; $\frac{A_{900}}{A_{920}} = 1,0$
<i>A. amer. variegata</i>	"	следы смиллагенина тигогенина, гитогени- на, хлорогенна	241—243		230—243	
<i>A. Sp.</i>	"	Смиллагенин,  тигогенин  следы гексозенна, хлорогенна	175—180  185—190	  —00	148—150  150—193	867, 905, 922, 985; $\frac{A_{900}}{A_{920}} = 2$  865, 904, 922, 983; $\frac{A_{900}}{A_{920}} = 1,3$
<i>A. amer. mexicana</i>	Ташкентский ботаниче- ский сад	Гексозенин, следы тигогенина, хлорогенна	270		153	864, 900, 918, 983. $\frac{A_{900}}{A_{920}} = 2$
<i>A. amer. l. var. alba Magnata</i>	"	Гексозенина, следы хлорогенна	243—245		230—245	
<i>A. americana</i>	Батумский бот. сад верхняя часть листа нижняя часть основа- ния листа	Гексозенин Гексозенин, следы хлорогенна Гексозенин, хлорогенн, следы тигогенина	241—243			



ках с окисью алюминия и препаративному разделению на пластинках силифола UV-254 (150×150 mm) в системе растворителей хлороформ-этанол (25:1). Был выделен смиллагенин — 0,18 г, гекогенин — 0,2 г, тигогенин — 0,05 г и в незначительных количествах —  $\Delta^{9,11}$  дегидрогекогенин и хлорогенин.

Получение ацетилпроизводных: 10 мг сапогенина кипятили с 2 мл уксусного ангидрида 10 мин. Выделившийся осадок разбавляли, промывали водой и высушивали в вакуумпистолете.

Институт фармакохимии  
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 2.X.1976

თ. ფხვიძე, ჯ. კერესელიძე

**AGAVE AMERICANA-ს ზოგირითი ნაირსახეობის  
სტეროიდული საპოგენინები**

რეზიუმე

შესწავლილია *A. americana*-ს ბათუმისა და ტაშკენტის ბოტანიკურ ბაღში ინტროდუცირებული აგავს ზოგირითი ნაირსახეობის: *A. amer. medio-picta*, *A. amer. variegata*, *A. amer. mexicana*, *A. amer. J. var. alba Marginata*, *A. Sp.* სტეროიდული საპოგენინები. დადგენილია, რომ *A. Sp.* ძირითად გენინს წარმოადგენს სმილაგენინი, ხოლო დანარჩენი სახეობისა — გეკოგენინი. დადასტურებულია, რომ *A. amer. medio-picta* შეიცავს გეკოგენინს, ქლოროგენინს და  $\Delta^{9,11}$  — დიჰიდროგეკოგენინს; *A. amer. variegata* — გეკოგენინს, სმილაგენინს, ტიგოგენინს, ქლოროგენინს. გარდა ამისა ქრომატოგრაფიული ანალიზით აღინიშნება ვიტოგენინი; *A. amer. mexicana* — გეკოგენინს, ტიგოგენინს, ქლოროგენინს; *A. amer. I. var. alba Marginata* — გეკოგენინს, ქლოროგენინს; *A. Sp.* — სმილაგენინს, ტიგოგენინს, გეკოგენინს და ქლოროგენინს.

აღნიშნული ნაერთები იდენტიფიცირებულია ლლობის ტემპერატურისა და ბრუნვის კუთხის გაზომვით ქრომატოგრაფიული და ინფრა-წითელი სპექტრალური ანალიზით.

T. A. PKHEIDZE, J. A. KERESLIDZE

**STEROID SAPOGENINS OF SOME VARIETIES OF AGAVE**

Summary

Steroid sapogenins of, introduced in Batumi and Tashkent botanical gardens, varieties of American agave: *A. amer. medio-picta*, *A. amer. variegata*, *A. amer. mexicana*, *A. amer. J. var. alba Marginata*, *A. Sp.* have been studied.

It was established that the main sapogenin in *A. Sp.* is smilagenin, in the others it is gecogenin.

It was shown that *A. amer. medio-picta* contains gecogenin, chlorogenin and 9,11-dehydrogecogenin; *A. amer. variegatagecogenin*, tigenin,



chlorogenin; A. amer. J. var. alba Marginatagecogenin, chlorogenin, A. sp. —smilagenin, tigogenin, gecogenin and chlorogenin.

The above—given compounds have been identified by their melting temperature, specific rotation, chromatographic and spectral analyses.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Одишария К. Ю. Труды Сухумского ботанического сада. Вып. IX, 1956.
  2. Серова Н. А., Мадаева О. С. ЖОХ, 28, 1991 (1958).
  3. Wall M. E. Amer. Perfumer and Aromatics (1960)
  4. Мадаева О. С., Серова Н. А., Четверикова Л. С., Шейнкер Ю. Н. Труды ВИЛАР, X, 229 (1959).
-



## ХРОНИКА

### ВТОРАЯ РЕСПУБЛИКАНСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ ХИМИКОВ ГРУЗИИ

II республиканская конференция была организована Отделением химии и химической технологии АН ГССР, Советом молодых ученых ЦК ЛКСМ Грузии, Советом молодых ученых и специалистов Кутаисского ГК ЛКСМ Грузии, Кутаисским политехническим институтом им. акад. Н. И. Мухелишвили и Кутаисским педагогическим институтом им. Ал. Цулукидзе и проведена в г. Кутаиси 25—27 мая 1978 г.

Конференцию вступительным словом открыл ректор Кутаисского политехнического института им. Н. И. Мухелишвили проф. Н. В. Валишвили, участников конференции приветствовал академик АН ГССР Р. И. Агладзе. С докладом на тему «Развитие химии и химической технологии на современном этапе науки» выступил директор Института неорганической химии и электрохимии АН ГССР канд. техн. наук А. Ш. Авалиани.

В работе конференции участвовало 160 представителей 25 организаций Москвы, Киева, Ленинграда, Вильнюса, Таллина, Тарту, Новосибирска, Уральского научного центра, Тбилиси, Кутаиси, Рустави и др.

На конференции работали 5 секций: физической химии, электрохимии, неорганической и аналитической химии, органической химии, биохимии и фармакохимии. Во время подведения итогов конференции выступили профессора Нанобашвили Е. М., Кемертелидзе Э. П., доц. Лекишвили Н. Г., канд. хим. наук Асамбадзе Г. Д. и Циклаури О. Г.

Было заслушано 105 докладов, в которых приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований молодых ученых — представителей научных учреждений, вузов и промышленных предприятий.

Конференция приняла соответствующие рекомендации.

\* \* \*

23 декабря 1977 года состоялось объединенное заседание Академии наук ГССР, Министерства здравоохранения ГССР, Института фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР, Ордена Трудового Красного знамени Тбилисского гос. медицинского института, Тбилисского научно-фармацевтического общества им. И. Г. Кутателадзе, посвященное 90-летию со дня рождения крупного ученого и выдающегося организатора науки, основоположника фармацевтического образования, научной фармации и химико-фармацевтической промышленности республики — заслуженного деятеля науки, академика АН ГССР Иовела Григорьевича Кутателадзе.

Заседание открыл вступительным словом академик—секретарь Отделения химии и химической технологии академик АН ГССР Г. В. Цицишвили. Доклад «Жизнь и деятельность И. Г. Кутателадзе» сделала директор Института фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР проф. Э. П. Кемертелидзе. С воспоминаниями выступили академики АН ГССР Ав. Д. Зурабашвили, Р. И. Агладзе, академик АПН СССР Д. А. Лорткипанидзе, профессора Г. В. Квитаишвили, А. А. Мидадзе, Б. Р. Нанешвили, К. С. Муджири, Г. С. Гвишиани, Г. Г. Бахтадзе, доценты Л. И. Эристави, Л. Т. Рамишвили.

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. № 19, ოთახი 16.  
ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, ул. Кутузова, 19, комната 16.  
тел. 37-93-82

Корректор М. Брегвадзе

Сдано в набор 27.3.1978; подписано к печати 14.6.1978; формат  
бумаги 70×108<sup>3</sup>/<sub>16</sub>; бумага № 1; печатных л. 8.05; уч.-изд. л. 6.75;  
УЭ 09921; тираж 1250 экз.; заказ 1109

Цена 70 коп.

---

გამომცემლობა „მეცნიერება“, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ., 19  
Издательство «Мецниереба», Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

---

საქ. სსრ მეცნ. აკადემიის სტამბა, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ., 19  
Типография АН Груз. ССР, Тбилиси 380060, ул. Кутузова, 19

б. 146/115



Цена 70 коп.

76203